

UNTERSUCHUNGEN AN DEN SYSTEMEN
 $\text{BX}_3\text{-H}_2\text{S}$ UND $\text{BX}_3\text{-H}_2\text{S-NR}_4\text{SH}$

Versuche zur Darstellung von Thioboraten durch
Thiohydrolysereaktionen in flüssigem Medium

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolfgang Eysenbach
aus Berlin
D 188

1977

UNTERSUCHUNGEN AN DEN SYSTEMEN $\text{BX}_3\text{-H}_2\text{S}$ UND $\text{BX}_3\text{-H}_2\text{S-NR}_4\text{SH}$

Versuche zur Darstellung von Thioboraten durch
Thiohydrolysereaktionen in flüssigem Medium



Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wolfgang Eysenbach

aus Berlin

D 188



1. Gutachter: Prof. Dr. G.Heller

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion: 17. 1. 1977

Druck: Zentrale Universitätsdruckerei, V a A 4

Diese Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. G. Heller durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. G. Heller für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit, sein ständiges Interesse und für wertvolle Hinweise und Diskussionen danken.

Mein Dank gilt weiter Herrn Dr. R. Minkwitz für die Aufnahme der Tieftemperatur-Ramanspektren und für wichtige Anregungen für diese Arbeit.

Fräulein B. Suttikus sei gedankt für die Durchführung der chemischen Analysen.

Inhalt

	Seite
1 EINLEITUNG	1
2 UEBER DAS SYSTEM $\text{BX}_3\text{-H}_2\text{S}$	6
3 EXPERIMENTELLES	9
31 <u>Die Hochvacuumapparatur</u>	9
32 <u>Arbeitstechniken</u>	11
321 Reaktionen im offenen System	11
Reaktionen bei tiefen Temperaturen, Einfüllen empfindlicher Substanzen, Wägetechnik, Dosierung von Gasen	
322 Reaktionen im Bombenrohr	14
Bombenmaße, Platzdruck, Einfüllen empfindlicher Festsubstanzen, Oeffnen der Bombe und Abziehen des H_2S	
33 <u>Analytik</u>	17
331 Gewichtsmethode	17
332 Chemische Methoden	17
333 Laser-Ramanspektroskopie	18
4 DIE AUSGANGSSUBSTANZEN	19
41 <u>Schwefelwasserstoff</u>	19
Trocknung, Reinigung, Aufbewahrung	
42 <u>Bortrichlorid</u>	20
Eigenschaften, Reinigung, Dosierung	
43 <u>Bortribromid</u>	21
Eigenschaften, Aufbewahrung, Dosierung, Reinigung	

44	<u>Tris(äthylthio)boran</u>	24
	Eigenschaften, Darstellung, Identifizierung, Destillationsversuche, Dosierung	
45	<u>Tetraalkylammoniumhydrogensulfid</u>	28
	Eigenschaften, Darstellung, Identifizierung	
5	VERSUCHE MIT BORTRICHLORID	33
51	<u>Reaktionen von BCl_3 mit flüssigem H_2S</u>	
	System $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{S}$	33
511	Ramanspektren von BCl_3 , H_2S und BCl_2SH	33
512	Das Addukt $\text{BCl}_3\cdot\text{H}_2\text{S}$	35
513	Die gesättigte Lösung von BCl_3 in H_2S	37
514	Das Verhalten des Addukts $\text{BCl}_3\cdot\text{H}_2\text{S}$ beim Schmelzen	41
52	<u>Reaktionen von BCl_3 in flüssigem H_2S bei Anwesenheit der Base NR_4SH</u>	
	System $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{S-NR}_4\text{SH}$	45
521	Reaktionen von BCl_3 mit einer Lösung von NR_4SH in H_2S	46
522	Reaktion von BCl_3 mit einer Suspension von NR_4SH in H_2S	47
523	Reaktion von BCl_3 mit einem Gemisch aus NR_4SH und H_2S im Bombenrohr	48
6	VERSUCHE MIT BORTRIBROMID	51
61	<u>Reaktionen von BBr_3 mit flüssigem H_2S</u>	
	System $\text{BBr}_3\text{-H}_2\text{S}$	51
611	Reaktionen von BBr_3 mit H_2S im Bombenrohr	52
612	Die gesättigte Lösung von BBr_3 in H_2S	53
613	Cyclisierung von $\text{BBr}(\text{SH})_2$	57
62	<u>Reaktionen von BBr_3 in flüssigem H_2S bei Anwesenheit der Base NR_4SH</u>	
	System $\text{BBr}_3\text{-H}_2\text{S-NR}_4\text{SH}$	59
621	Reaktion von BBr_3 mit einer Lösung von NR_4SH in H_2S	59
622	Reaktion von BBr_3 mit einer Suspension von NR_4SH in H_2S	60

7	VERSUCHE MIT TRIS(AETHYLTHIO)BORAN	61
71	<u>Reaktionen von $B(SC_2H_5)_3$ in flüssigem H_2S</u> System $B(SC_2H_5)_3-H_2S$	61
711	Lösungsversuche von $B(SC_2H_5)_3$ in H_2S	61
712	Stufenweise Destillation einer $B(SC_2H_5)_3$ -Lösung in H_2S	61
713	Reaktion von $B(SC_2H_5)_3$ mit H_2S im Bombenrohr	63
72	<u>Reaktionen von $B(SC_2H_5)_3$ in flüssigem</u> <u>H_2S bei Anwesenheit von $N(CH_3)_4SH$</u> System $B(SC_2H_5)_3-H_2S-N(CH_3)_4SH$	66
721	Darstellung der Thioborate	66
722	Eigenschaften der erhaltenen Produkte	67
723	Auswertung der Analysen Gewichtsanalyse, Chemische Analyse, Schlußfolgerungen	68
8	DISKUSSION	74
9	ZUSAMMENFASSUNG	80
10	LITERATUR	81
11	TABELLENANHANG	83



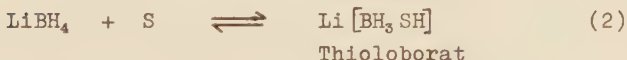
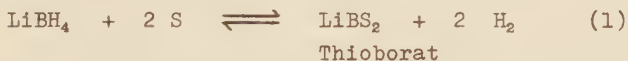
Digitized by the Internet Archive
in 2026

1 EINLEITUNG

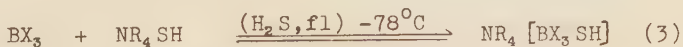
Bisher wurden Thioborate nur in Festkörperreaktionen beziehungsweise in Festkörper-Gas-Reaktionen bei hohen Temperaturen erhalten, und zwar

- a. durch Reaktion von Bortrisulfid und Metallsulfid ¹⁾,
- b. durch Reaktion von elementarem Bor mit Alkalisulfid und einem H_2S/H_2 - Gemisch ²⁾ und
- c. durch Reaktion von Lithiumboranat mit Schwefel ³⁾.

Letztere Reaktion wurde auch in einem Lösungsmittel, nämlich in Aether, durchgeführt ³⁾. Im Gegensatz zur Festkörperreaktion entstand dabei kein Thioborat, sondern ein sogenanntes Thioloborat mit einer SH-Gruppe:



Die Bildung des Thioloborats kann nicht als Thiohydrolyse aufgefaßt werden, da keine Hydridionen durch Hydrogensulfid- beziehungsweise Sulfidionen ersetzt worden sind. Nur wenn dies der Fall ist, spricht man von einer Thiohydrolyse. Thioloborate konnten auch durch Reaktion von Borhalogeniden mit Tetraalkylammoniumhydrogensulfiden in flüssigem H_2S erhalten werden ⁴⁾:



Auch diese Reaktion ist nicht als Thiohydrolyse aufzufassen.

Aufgabe dieser Arbeit ist es, Wege und Möglichkeiten zu finden, aus energiereichen Borverbindungen in flüssigem Medium durch Thiohydrolyse Thioborate zu erhalten. Deren

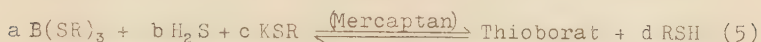
Struktur müßte sich wesentlich von den Strukturen aller bisher bekannten, in Festkörperreaktion gewonnenen Thioboraten unterscheiden. Es wäre von großem Interesse, ob diese Thioborate strukturelle Analogien zu den von der Arbeitsgruppe Heller durch Hydrolyse von Borsäureestern in nichtwäßrigen Lösungsmitteln dargestellten Boraten aufweisen ⁵).

Zunächst glaubten wir, analog der Borsäureesterhydrolyse aus einer Lösung von Tris(methoxy)boran in Äthanol bei Anwesenheit von Alkaliäthylat durch Einleiten von H_2S eine Thiohydrolyse erreichen zu können. Doch alle diesbezüglichen Versuche führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. - Wenn man sich aus der Literatur das chemische Verhalten der bisher bekannten B-S-Verbindungen vor Augen hält, ist allerdings auch tatsächlich eher mit der umgekehrten Reaktion zu rechnen. Von den Thioborsäureestern beispielsweise weiß man, daß sie mit Alkoholen glatt und vollständig unter Alkoholyse zu Borsäureestern reagieren ⁶). Sämtliche B-S-Verbindungen sind extrem wasserempfindlich ⁷). Die B-S-Bindung ist instabil gegenüber der B-O-Bindung.

Bei der Darstellung von Thioboraten sollten also folgende Bedingungen erfüllt sein:

- a. Abwesenheit jeglicher Feuchtigkeit.
- b. Abwesenheit von Luftsauerstoff.
- c. Keine Alkohole als Lösungsmittel.
- d. Verwendung energiereicher Borverbindungen als Ausgangssubstanzen.

Diese Bedingungen wären zum Beispiel erfüllt bei der Thiohydrolyse von Tris(alkylthio)boranen in Mercaptan bei Anwesenheit von Mercaptid, einer den Borsäureesterhydrolysen völlig analogen Reaktion auf Schwefelbasis:



Die Versuche hierzu scheiterten letztlich daran, daß die Alkalimercaptide in Mercaptan schlecht löslich sind. Da bei der späteren Reaktion mit H_2S aus dem Mercaptid intermediär Alkalihydrogensulfid nach der Gleichung

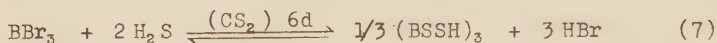


entsteht, kann dieses auch gleich eingesetzt werden. Doch auch die Alkalihydrogensulfide konnten weder in Aethyl- noch in Methylmercaptan in genügender Konzentration gelöst werden.

Als weitere Möglichkeit blieb eine Reaktion in flüssigem H_2S als Reaktionsmedium. Zwar lösen sich die Alkalihydrogensulfide auch nicht in flüssigem H_2S ⁸⁾, stattdessen können aber Tetraalkylammoniumhydrogensulfide als Base verwendet werden, ähnlich, wie es bei der Darstellung bestimmter Thioborate in flüssigem H_2S bereits mit Erfolg durchgeführt worden ist (siehe Gleichung 3). Durch die Verwendung empfindlicher Borverbindungen und Variation der Reaktionsbedingungen müßte eine Thiohydrolyse, das heißt die Darstellung von Thioboraten, möglich sein. Die Verwendung von flüssigem H_2S als Lösungsmittel bietet folgende entscheidende Vorteile:

- a. keine unerwünschte Reaktion des Lösungsmittels mit der Borverbindung;
- b. Löslichkeit der Basen NR_4SH ;
- c. das Lösungsmittel ist zugleich Reaktand, und zwar in viel höherer Konzentration als beim Durchleiten von H_2S bei Raumtemperatur.

Als Ausgangssubstanzen empfehlen sich, mit Ausnahme des BF_3 , die Borhalogenide. Bereits im Jahr 1901 gelang A. Stock und O. Poppenberg die Thiohydrolyse des Bortribromids in folgender historischer Reaktion ⁹⁾:



Warum sollte es nicht möglich sein, auch im basischen Medium eine Thiohydrolyse, das heißt eine Reaktion mit H_2S , welche über die einfache Addition von SH zum Thioborat hinausgeht, zu erreichen? Die Borhalogenide haben aber den Nachteil, daß deren eines Thiohydrolyseprodukt Halogenwasserstoff ist, eine stärkere Säure als alle möglichen zu erwartenden Thioborsäuren. Als Reaktionsprodukte werden also bei Anwesenheit von Base neben den Thioboraten immer auch die entsprechenden Halogenide entstehen. Eine Trennung dieser Salze ist schwierig, das heißt auf diese Weise können kaum reine Produkte erhalten werden. Der Nachteil der Salzbildung durch die Liganden des Bors fällt bei Verwendung von Tris(alkylthio)boranen $\text{B}(\text{SR})_3$ weg. Hier liegt die B-S-Bindung bereits vor; diese Verbindungen sollten also energiereich genug sein für eine Thiohydrolyse. - Als Basen kommen nur die Tetraalkylammoniumhydrogensulfide NR_4SH in Frage. Die Benutzung von tertiären Stickstoffbasen ist wegen der Möglichkeit zur Bildung der stabilen Addukte $\text{NR}_3 \cdot \text{BX}_3$ nicht angebracht.

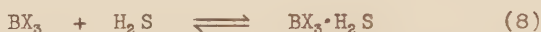
Eine wesentliche Voraussetzung zum Verständnis und zur Deutung der Chemie der Systeme $\text{BX}_3 - \text{H}_2\text{S} - \text{NR}_4\text{SH}$ ist eine genaue Kenntnis der entsprechenden Systeme $\text{BX}_3 - \text{H}_2\text{S}$. Bisher ist relativ wenig über diese Systeme bekannt. Ueber Reaktionen von $\text{B}(\text{SR})_3$ in oder mit H_2S ist noch nichts veröffentlicht worden. Gezielte eigene Untersuchungen am System $\text{BX}_3 - \text{H}_2\text{S}$ sollen den Weg für die folgenden

Versuche zur alkalischen Thiohydrolyse energiereicher
Borverbindungen in flüssigem H_2S aufzeigen.

2 UEBER DAS SYSTEM $BX_3 - H_2S$

Bortrifluorid bildet mit H_2S bei tiefen Temperaturen das Addukt $BF_3 \cdot H_2S$, das bei $-137^\circ C$ schmilzt unter Zersetzung in die Komponenten ¹⁰⁾.

Die übrigen Borhalogenide BCl_3 , BBr_3 und BI_3 reagieren mit H_2S nach dem Anlagerungs-Eliminierungs-Mechanismus ¹¹⁾. Bei tiefen Temperaturen bleibt die Reaktion auf der Stufe des Anlagerungsproduktes stehen, was bisher allerdings nur beim BCl_3 kryoskopisch nachgewiesen worden ist ¹²⁾:



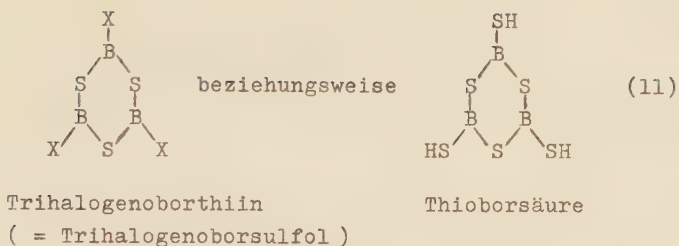
Die folgende Eliminierung von HX und die weitere Anlagerung von H_2S führen successive zu drei gasförmigen Substitutionsprodukten der allgemeinen Formel:



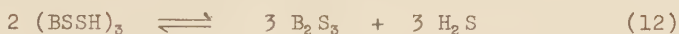
mit $n=1$ bis 3. Diese Produkte sind nicht isolierbar und nur im Gleichgewicht mit allen Reaktionskomponenten existent, unter anderem also im Bombenrohr unter H_2S -Druck bei Raumtemperatur. Ohne H_2S -Druck cyclisieren sie in weiteren Eliminierungsreaktionen je nach Größe von n in die Trimeren



mit folgenden Strukturen:



Diese Produkte sind weiße, bei Raumtemperatur stabile Festkörper, die bei höheren Temperaturen polymerisieren beziehungsweise sich zersetzen zu Bortrisulfid:



Die Substitution von X^- durch SH^- geht leichter in der Reihe



was auf die in dieser Reihe schwächer werdende Bindungsenergie zwischen Bor und Halogen zurückgeführt werden kann ¹³⁾.

Diese Befunde gehen im wesentlichen auf Forschungen der Arbeitsgruppe Bouix, Hillel et al. ^{14), 15), 16)} zurück. Die genannten Substitutionsprodukte sind spektral-analytisch jeweils bei Zimmertemperatur untersucht worden, und zwar entweder in einer Lösung der Komponenten in CS_2 oder in einer Mischung der Reaktanden im Bombenrohr oder in der gasförmigen Mischung. Ueber das chemische Verhalten des Systems $\text{BX}_3\text{-H}_2\text{S}$ bei tiefen Temperaturen ist dagegen nur wenig bekannt. Sind im Falle des BCl_3 in flüssigem H_2S bei -78°C neben dem Additionsprodukt bereits Substitutionsprodukte vorhanden? In welcher Form liegen

BBr_3 und $\text{B}(\text{SR})_3$ in H_2S bei -78°C vor? Die Beantwortung gerade dieser Fragen ist von großem Nutzen zur Beurteilung der ins Auge gefaßten alkalischen Thiohydrolyse in flüssigem H_2S , denn hier liegt ja der Schlüssel für eventuelle Weiterreaktionen der Substitutionsprodukte mit der Base.

Untersuchungen am System $\text{BX}_3\text{-H}_2\text{S}$ bei tiefen Temperaturen sind über das eigentliche Ziel - die Richtung der Versuche zur alkalischen Thiohydrolyse zu weisen - hinaus von ganz allgemeinem fundamentalem Interesse.

3 EXPERIMENTELLES

31 Die Hochvacuumapparatur

Um den Einfluß von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff vollständig zu eliminieren, aber auch für das Arbeiten mit flüssigem H_2S sowie mit BCl_3 , BBr_3 und $\text{B}(\text{SR})_3$ ist eine Hochvacuumapparatur notwendig.

Die Hochvacuumapparatur setzt sich aus drei Teilen zusammen: dem Pumpstand, dem Vacuumnetz und einer Stickstoffreinigungsanlage.

Der Pumpstand besteht im wesentlichen aus einer Quecksilberdiffusionspumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe, zwei Kühlfallen und einem abgekürzten McLeod-Manometer. Letzteres ist zwischen den Kühlfallen angeordnet. Eine Beschreibung dieses Pumpaggregats findet sich u.a. bei Feuerhahn ¹⁷⁾.

Das Vacuumnetz der Hochvacuumapparatur (Abbildung 1) besteht aus einer Hauptvacuumleitung, welche über einen Schiffchen Hahn mit 12mm-Bohrung (1) mit dem Pumpstand verbunden ist. Daran angeschlossen sind Gasbehälter (2) mit einem Fassungsvermögen von 3 beziehungsweise 6 l, die Stickstoffreinigungsanlage (3), eine kleine Stockapparatur (4) mit Quecksilbermanometer (5) zur Gasdestillation, sowie - je nach Bedarf - Reaktionskölbchen (6), Schlenkrohre, kleinere Destillationsvorrichtungen und ähnliches über vier gesonderte Anschlüsse (7). Mit Hilfe von kleinen Kühlfallen (8) können kondensierbare Gase in den jeweiligen Teil der Apparatur gelenkt werden. Hauptvacuumleitung und Gasbehälter sind abgesichert durch Quecksilberüberdruckventile (9), welche gleichzeitig zur groben Druckablesung dienen.

In der Stickstoffreinigungsanlage wird Bombenstickstoff nacheinander durch einen Blasenähler, ein

geheiztes Rohr mit BTS - Katalysator (aktives Cu auf Silikagel, BASF) zur Reduktion des Sauerstoffs sowie durch drei Trockentürme geleitet. Letztere enthalten in folgender Reihenfolge: Kieselgel mit Co - Indikator, Magnesiumperchlorat und zur Resttrocknung auf Glaskugeln aufgezoogenes Phosphorpentoxid.

Pumpstand und Vacuumnetz sind in einem Abzug aufgebaut worden, eine Maßnahme, die sich während dieser Arbeit mehrfach bewährt hat.

32 Arbeitstechniken

321 Reaktionen im offenen System

3211 Reaktionen bei tiefen Temperaturen

Die Reaktionen in flüssigem H_2S bei $-78^{\circ}C$ wurden in 50- beziehungsweise 100- ml Reaktionskölbchen mit 14,5mm-Schliffhülse und Entlüftungshahn durchgeführt (Abbildung 1). Die in Abbildung 1 gegebene Anordnung gestattete es, gleichzeitig zu kühlen und zu rühren.

Als Kühlflüssigkeit wurde in der Regel ein Trockeneis - Acetongemisch von $-78^{\circ}C$, einer Temperatur, bei der H_2S flüssig ist, benutzt.

Die Temperatur von $-95^{\circ}C$ konnte durch ein Gemisch von Acetoneis und flüssigem Aceton erhalten werden. Dazu wurde flüssiger Stickstoff solange vorsichtig in Aceton eingerührt, bis es zähflüssig wurde.

Mit flüssigem Stickstoff konnte auf $-197^{\circ}C$ gekühlt werden.

Zur Erzeugung und Aufrechterhaltung einer Reihe definierter Temperaturen, zum Beispiel bei der Aufnahme

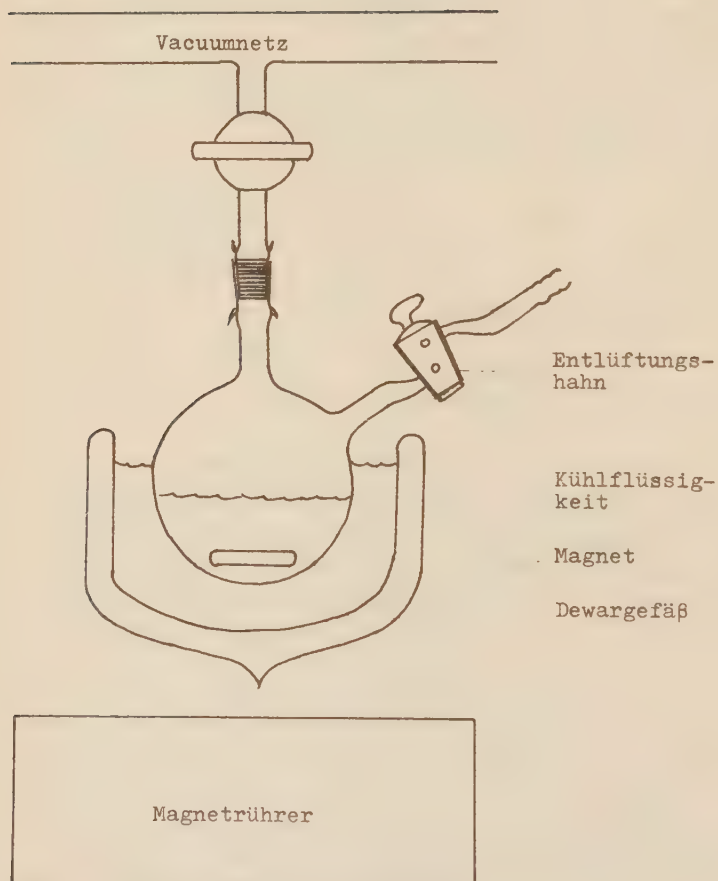


Abbildung 2 Anordnung zum Rühren und Kühlen
in flüssigem H_2S

einer Dampfdruckkurve, wurde ein mit flüssigem Stickstoff betriebener Kryostat ¹⁸⁾ benutzt.

3212 Einfüllen empfindlicher Substanzen

Festsubstanzen wurden im Stickstoffgegenstromverfahren eingefüllt, Flüssigkeiten eindestilliert, und Gase wurden aufkondensiert.

3213 Wägetechnik

Zur Dosierung von Festsubstanzen und für die Analyse nach der Gewichtsmethode (siehe Kapitel 331) mußte das geschlossene Reaktionskölbchen mehrmals nach einzelnen Reaktionsschritten gewogen werden. Ein Verschluß mit gefetteten Schliffstopfen war dafür ungeeignet, weil der Verbleib des Fettes bei den einzelnen Operationen zwischen den Wägungen undefiniert ist. Aus diesem Grund wurden für die Wägung Schliffstopfen mit Teflonmanschetten verwendet. Bei den Arbeiten unter Hochvacuum erwiesen sich diese Manschetten allerdings als ungeeignet. Für die Wägung nach einer Operation am Vacuumnetz mußte deshalb die Schliffhülse des Reaktionskölbchens unter trockener Stickstoffspülung sorgfältig mit acetongetränkten Kleenextüchern entfettet werden.

3214 Dosierung von Gasen

Die Dosierung von Gasen erfolgte nach dem idealen Gasgesetz durch Druckablesung in bekanntem Volumen. Sofern größere Abweichungen vom Gasgesetz festzustellen waren wie beispielsweise bei BCl_3 und BBr_3 , wurde in entsprechend größeren Volumina mit kleineren Drucken gearbeitet. Wenn nötig, wurde die Abweichung ermittelt und bei der Abmessung des Gases berücksichtigt (siehe Kapitel 42). Um die Gase nach der Messung durch Kühlen auf -197°C vollständig in das Reaktionskölbchen zu leiten, mußte die Apparatur absolut frei von nichtkondensierbaren

Gasen wie O_2 und N_2 sein. Schon sehr wenig durch undichte Schliffe eingedrungene Luft verlangsamte diese Operation ungemein oder machte sie sogar unmöglich.

Im Falle des $B(SC_2H_5)_3$ war der Dampfdruck bei Raumtemperatur so klein, daß eine Dosierung über Druckmessung nicht möglich war. Hierzu wurde ein spezielles Verfahren entwickelt (siehe Kapitel 43).

322 Reaktionen im Bombenrohr

3221 Bombenmaße, Platzdruck

Für die Reaktionen im geschlossenen System wurden 10 cm lange Bombenrohre aus Duranglas mit einem Innendurchmesser von 2,5 mm und einem äußerem Durchmesser von 4 mm verwendet. Ueber eine 5 mm-Schliffhülse und einem entsprechenden Reduzierstück konnte das Bombenrohr an das Vacuumnetz angeschlossen werden.

Nach der allgemeinen Formel ¹⁹⁾:

$$p = \delta \cdot \frac{r_a^2 - r_i^2}{r_a^2 + r_i^2} \quad \text{at} \quad (14)$$

wobei r_a der äußere Durchmesser in cm, r_i der innere Durchmesser in cm und δ die Zugfestigkeit in at sind, berechnet sich der Platzdruck, das ist der Druck, bei dem die Bombenrohre in der Regel platzen. Etwa der halbe Platzdruck kann einer Bombe ohne weiteres zugemutet werden, vorausgesetzt, daß sie keinen Materialfehler aufweist und fachgerecht zugeschmolzen und abgetempert worden ist. Für die verwendeten Bombenrohre ergibt sich ein Platzdruck von 200 at (die Zugfestigkeit von Duranglas beträgt = 400 at). H_2S hat bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von 17 at, bei $56^\circ C$ bereits von 40 at. Für BCl_3 sind die entsprechenden Werte $1\frac{1}{2}$ und 4 at ²⁰⁾.

Durch Addition erhält man daraus einen maximal zu erwartenden Druck von 44 at. Dieser liegt deutlich unter dem halben Platzdruck.

Die Verwendung größerer Bombenrohre empfahl sich nicht, da schon die nächste Größe mit einem Innendurchmesser von 3,5 mm und einem Außendurchmesser von 5 mm einen Platzdruck von 135 at aufweist.

3222 Einfüllen empfindlicher Festsubstanzen

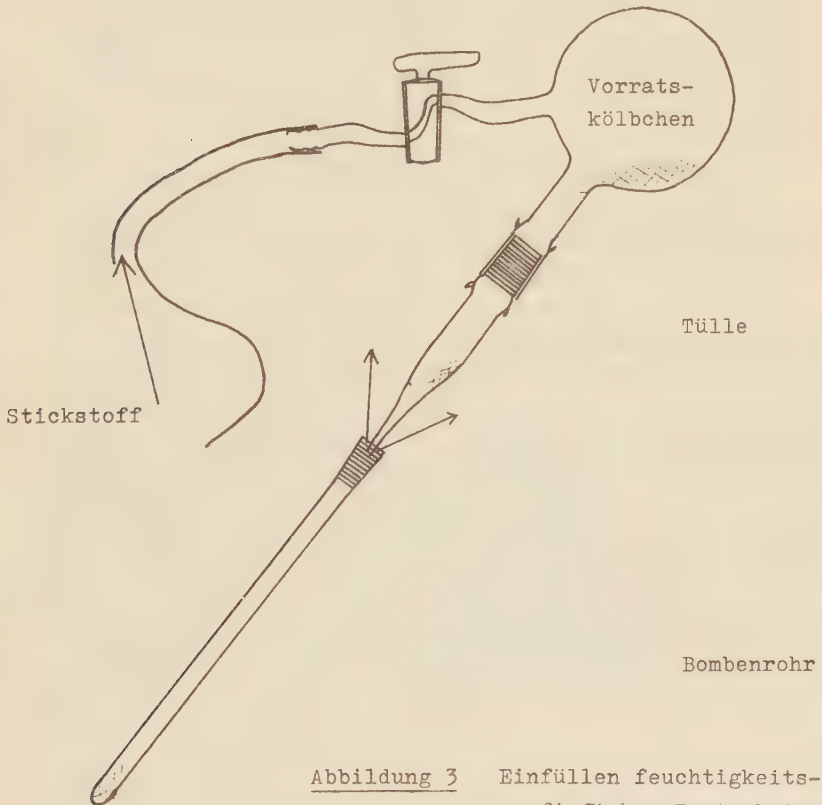


Abbildung 3

Einfüllen feuchtigkeits-empfindlicher Festsubstanzen

Beim Einfüllen feuchtigkeitsempfindlicher Pulver in die Bombe wurde folgendermaßen verfahren: die Bombe wurde, ohne den 5 mm-Schliff zu fetten, an das Vacuumnetz angeschlossen, evacuiert und anschließend mit trockenem Stickstoff belüftet. Sobald ein Ueberdruck an Stickstoff herrschte, wurde die Bombe abgenommen und schnell aus dem Vorratskölbchen über eine spitz zulaufende Tülle unter Stickstoffspülung gefüllt (siehe Abbildung 3). Aus der Füllhöhe konnte die Menge abgeschätzt werden. Die Bombe wurde zur Entfernung eventuell doch einge-drungener Luft sofort nach dem Füllen evacuiert, erneut mit trockenem Stickstoff belüftet und, mit einem Stopfen verschlossen, gewogen.

3223 Oeffnen der Bombe und Abziehen des H_2S

Zum Oeffnen der Bombe nach der Reaktion wurde diese im oberen Teil angeritzt und anschließend der Inhalt mit Hilfe eines Dewargefäßes mit flüssigem Stickstoff auf $-197^{\circ}C$ gekühlt. Das Ende eines Glasstabes wurde in der Flamme des Gebläsebrenners weich gemacht und auf die Anritzstelle gedrückt. Danach ließ sich das obere Ende der Bombe mit einem leichten Schlag abtrennen. Ueber einen passenden PVC - Schlauch wurde die Bombe jetzt an das Vacuumnetz angeschlossen, evacuiert und das H_2S abdestilliert. Um Siedeverzüge zu vermeiden, wurde das Dewargefäß mit dem flüssigen Stickstoff nicht weggenommen, sondern mittels einer Hebebühne schrittweise im Laufe von etwa einer Stunde herabgelassen. Auf diese Weise wurde der Inhalt der Bombe nicht flüssig. Zum Schluß konnte auf Raumtemperatur erwärmt und unter Hochvacuum entgast werden.

33 Analytik

331 Gewichtsmethode

Die Gewichtsmethode beruht darauf, daß aus den Massenänderungen nach bestimmten Operationen Rückschlüsse auf eventuelle Reaktionsabläufe gezogen werden können. Ein Beispiel soll dies erläutern: in das Reaktionskölbchen wird eine bestimmte Masse des Festkörpers A eingegeben, anschließend wird eine äquimolare Menge des Gases B einkondensiert. Man läßt die Substanzen miteinander reagieren und destilliert anschließend alle flüchtigen Bestandteile ab. Die Wägung ergibt, daß alle eingesetzten Massen zu 100% im Kölbchen vorliegen. Daraus kann gefolgert werden, daß die Festschubstanz A und das Gas B miteinander zum Festkörper AB reagiert haben.

Im einzelnen wird diese Methode an den entsprechenden Stellen im Text besprochen.

332 Chemische Methoden

Der Gehalt an Bor in allen dargestellten Verbindungen wurde nach der Hydrolyse zur Borsäure in Form seines Mannitkomplexes potentiometrisch titriert ²¹⁾.

Der Gehalt an Schwefel wurde nach Oxydation zum Sulfat in der Wurzschmittbombe ²²⁾ gravimetrisch als Bariumsulfat beziehungsweise potentiometrisch durch Titration mit einer $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ - Lösung bestimmt ²³⁾.

Außerdem wurden CHN - Analysen mit dem Elementanalyser 240 (Perkin Elmer) durchgeführt.

333 Laser-Ramanspektroskopie

Zur Aufklärung der Zusammensetzungen von Lösungen in flüssigem H_2S bot sich vor allem die Laser-Ramanspektroskopie an. Denn die Ramanspektren fast aller möglichen Reaktionsprodukte der Systeme $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{S}$ und $\text{BBR}_3\text{-H}_2\text{S}$ bei Zimmertemperatur sind bekannt ¹⁴⁻¹⁶⁾ und bieten ein gutes Vergleichsmaterial.

Für die Aufnahmen der Spektren stand ein Cary 82 Ramanspektrograph zur Verfügung.

Tieftemperaturaufnahmen wurden in einer Spezialküvette nach Minkwitz ²⁴⁾ durchgeführt (siehe Abbildung 4):

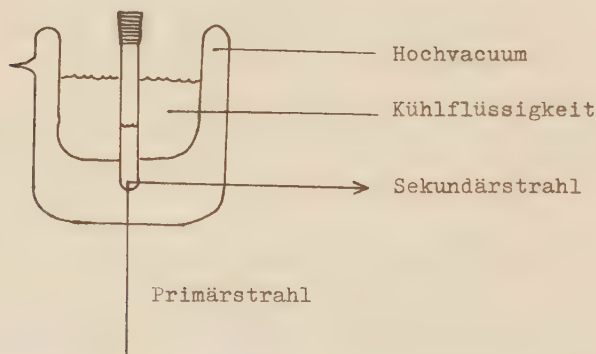


Abbildung 4 Spezialküvette für Tieftemperatur-Laser-Ramanspektren.

Durch Konvektionsströmung mischt sich die Probenflüssigkeit in der Küvette von selbst, und es kommt zum Temperatureausgleich in der gesamten Probe.

4 DIE AUSGANGSSUBSTANZEN

41 Schwefelwasserstoff

411 Trocknung

Das gasförmige H_2S wurde einer käuflichen Bombe entnommen und nacheinander durch drei Trockentürme mit $CaCl_2$, P_2O_5 auf Glaskugeln und Phosphorpentoxid-Trockenmittel mit Feuchtigkeitsindikator (Merck) geleitet. Vom letzten Trockenturm gelangte das H_2S in ein auf $-78^\circ C$ gekühltes graduiertes Schlenkrohr, wo es sich verflüssigte. Nachdem im Schlenkrohr die gewünschte Füllhöhe erreicht war, wurde dieses an das Vacuumnetz angeschlossen und unter Rühren mittels eines Magnetrührers in eine äußere, auf $-197^\circ C$ gekühlte Kühlfalle der Stockapparaturs destilliert.

412 Reinigung

Die nichtkondensierbaren Verunreinigungen H_2 , N_2 und O_2 wurden durch längeres Abpumpen mit der Quecksilberdiffusionspumpe entfernt. Von den kondensierbaren Verunreinigungen wie H_2O und AsH_3 wurde das H_2S durch mehrstündige Destillation über eine Kühlfalle von $-95^\circ C$ befreit.

413 Aufbewahrung

Das so getrocknete und gereinigte H_2S wurde in dem 6 l-Gaskolben der Hochvacuumapparatur unter Quecksilber aufbewahrt.

42 Bortrichlorid

421 Eigenschaften

BCl_3 ist bei Raumtemperatur ein Gas mit $K_p = 12,5^\circ\text{C}$ und $F = -107,3^\circ\text{C}$. An der Luft hydrolysiert es sofort zu HCl unter Bildung eines weißen Rauchs von Borsäure.

422 Reinigung

Das BCl_3 wurde einer käuflichen Bombe (Schuchardt) entnommen und in eine der beiden äußeren Kühlfallen der Stockapparatur einkondensiert. Zur Reinigung wurde bei -197°C etwa eine Stunde lang unter Hochvacuum entgast und anschließend zweimal über eine Kühlfalle von -95°C destilliert. Das gereinigte BCl_3 gelangte schließlich zur Aufbewahrung in den 3 l-Gaskolben der Hochvacuumapparatur. Es wurde so gearbeitet, daß im Vorratskolben der BCl_3 - Druck 50 Torr nicht überstieg. Denn obwohl alle Hähne und Schiffe des Vacuumnetzes mit Kel-F, einem angeblich halogenfesten Hochvacuumschliff fett gefettet waren, konnte man bei BCl_3 -Drucken von etwa 500 bis 750 Torr eine Verfärbung und Zersetzung des Hahnfettes beobachten.

423 Dosierung

In einem Test wurde überprüft, wie groß der Fehler ist, der durch die Anwendung des idealen Gasgesetzes bei der Feststellung der Molzahl des BCl_3 gemacht wird. Dazu mußte der Druck einer bestimmten Menge BCl_3 in verschiedenen Volumina gemessen werden (siehe Tabelle 1).

p [Torr]	v [l]	n* [mmol]
51,5	0,46	1,29
12	2,1	1,37
10	2,5	1,36
7,5	3,4	1,38

Tabelle 1

Abweichung vom idealen
Gasgesetz für BCl_3

*nach dem idealen Gasgesetz.

Der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß die bei Drucken von 12, 10 und 7,5 Torr nach dem idealen Gasgesetz ermittelte Molzahl des BCl_3 etwa gleich bleibt; auf keinen Fall aber ist eine Abhängigkeit vom verwendeten BCl_3 -Druck festzustellen, das heißt, bei Drucken unter 12 Torr verhält sich das BCl_3 annähernd wie ein ideales Gas. - Die bei 51,5 Torr ermittelte Molzahl ist mit 1,29 mmol deutlich geringer als die bei BCl_3 -Drucken von $p \leq 12$ Torr bestimmte Molzahl von $1,37 \pm 1$ mmol. Hier machen sich also bereits die Van der Waal'schen Kräfte bemerkbar. Zur Abmessung des BCl_3 unter Anwendung des idealen Gasgesetzes wurden also zweckmäßigerweise BCl_3 -Drucke zwischen 10 und 15 Torr gewählt. Die Verwendung kleinerer Drucke als 10 Torr war wegen der dann zu ungenauen Druckablesung nicht sinnvoll.

43 Bortribromid

431 Eigenschaften

BBr_3 ist bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit mit $K_p = +91^\circ\text{C}$ und $F = -46^\circ\text{C}$. An der Luft hydrolysiert es wie das BCl_3 unter Bildung eines weißen Rauchs. Bei

Raumtemperatur besitzt BBr_3 einen Dampfdruck von 55 Torr (eigene Messung).

432 Aufbewahrung

25 g BBr_3 (Merck) wurden in ein 50ml - Vorratskölbchen mit Entlüftungshahn gefüllt und unter trockenem Stickstoff aufbewahrt.

433 Dosierung

Bei Drucken über 5 Torr ist bei BBr_3 kein annähernd ideales Gasverhalten mehr zu erwarten. Andererseits ist eine Abmessung des BBr_3 bei noch kleineren Drucken wegen der Ungenauigkeit der Druckablesung nicht sinnvoll. Deshalb wurde die Abweichung vom Gasgesetz bei bestimmten Drucken gemessen und bei der Dosierung berücksichtigt. Denn auf den Vorteil der Dosierung durch einfache Druckablesung statt umständlicher Wägungen sollte nicht verzichtet werden.

Zur Feststellung der genannten Abweichung wurde aus dem Vorratskölbchen portionsweise in eine Vorlage - ebenfalls ein 50ml - Kölbchen mit Entlüftungshahn - destilliert. Massenverlust des Vorratskölbchens beziehungsweise Massenzuwachs der Vorlage wurden in Relation zu der nach dem idealen Gasgesetz berechneten Masse BBr_3 gebracht.

Das Vorratskölbchen mit dem BBr_3 wurde gewogen, auf -197°C gekühlt, im Stickstoffgegenstromverfahren an das Vacuumnetz angeschlossen und bei -78°C unter Hochvacuum entgast. Nach Abnahme der Kühlung expandierte das Gas in ein bekanntes Volumen. Sobald der gewünschte Druck erreicht war, wurde das Vorratskölbchen durch Schließen des Verbindungshahns abgetrennt. Anschließend wurde das BBr_3 aus dem Gasraum in das auf -197°C gekühlte Vorlagekölbchen einkondensiert. Durch Schließen des Verbindungshahns zur Vorlage und erneutes

vorsichtiges Einlassen des BBr_3 aus dem Vorratskölbchen konnte diese Operation mehrfach wiederholt werden: eine portionsweise Destillation.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Das Gasvolumen betrug in allen Fällen $v = 3,4 \text{ l}$.

Tabelle 2

Abweichungen vom idealen Gasgesetz für BBr_3

p [Torr]	Anzahl Portionen	gewogene Masse [mg]	berechnete Masse [mg]	Abweich. v.d.gewog. Masse
55	1	2889	2540	-14%
15	2	1506	1384	- 9%
15	5	3740	3460	- 8%
10	4	1984	1848	- 7%
10	2	997	924	- 8%

Bei Drucken von 10 bis 15 Torr beträgt der Fehler, welcher durch die Anwendung des idealen Gasgesetzes gemacht wird, etwa -7 bis -9%, wie aus der Tabelle zu entnehmen ist. Bei Drucken über 15 Torr wurden unreine rötlich gefärbte Destillationsprodukte erhalten, was auf eine Reaktion des BBr_3 mit dem Dichtungsfett Kel-F zurückgeführt wird.

Für die Handhabung des BBr_3 ergeben sich daraus folgende Richtlinien:

- Die Dosierung erfolgt nach dem idealen Gasgesetz bei BBr_3 -Drucken von 10 bis 15 Torr, wenn nötig in mehreren Portionen. Zu der berechneten Menge BBr_3 muß 8% addiert werden.
- BBr_3 -Drucke über 15 Torr sind zu vermeiden.
- Bei Operationen mit BBr_3 ist es besonders wichtig, daß die Apparatur absolut dicht ist, und ein gutes Hochvacuum hergestellt wird (siehe Kapitel 3214).

434 Reinigung

Die Reinigung erfolgte durch Entgasen unter Hochvacuum bei -78°C , wobei HBr entfernt wurde und bei der Dosierung durch Destillation bei Raumtemperatur, wobei H_3BO_3 zurückblieb.

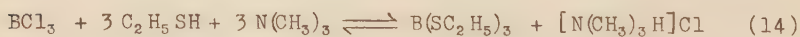
44. Tris(äthylthio)boran

441 Eigenschaften

Tris(äthylthio)boran ist eine farblose Flüssigkeit, die bereits an der Luft unter Bildung von Aethylmercaptan und Borsäure hydrolysiert. Thermisch ist $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ relativ stabil; es läßt sich ohne Zersetzung bei Atmosphärendruck destillieren. Sein Siedepunkt beträgt $K_p = 73^{\circ}\text{C}/1 \text{ Torr}$ oder $K_p = 93 \text{ bis } 96^{\circ}\text{C}/2 \text{ Torr}$.

442 Darstellung

Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von Michailov ²⁵⁾ durch zweistündige Reaktion von BCl_3 mit Aethylmercaptan und Triäthylamin in benzolischer Lösung:



Durch Vacuumdestillation wurde das Rohprodukt gereinigt.

Nach der analogen Vorschrift ²⁵⁾ wurde auch das entsprechende $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ hergestellt, allerdings nur in einer sehr geringen Menge, um die bei dieser Darstellung unvermeidbare Geruchsbelästigung durch Methylmercaptan auf ein Mindestmaß zu reduzieren.

Die Versuche mit diesem Ester und auch die ersten Versuche mit dem Aethylthioborsäureester, das System $B(SR)_3-H_2S-NR_4SH$ zu untersuchen, führten aufgrund der sehr kleinen Ansätze zu unauswertbaren, ja sogar irreführenden Ergebnissen. Daraufhin wurden in einem Großansatz 30 g $B(SC_2H_5)_3$ hergestellt und alle folgenden in dieser Arbeit beschriebenen Versuche nur noch mit diesem Ester durchgeführt.

443 Identifizierung

Zur Identifizierung wurde der Siedepunkt zu $K_p = 83$ bis $85^{\circ}C/2$ Torr bestimmt.

Außerdem wurde ein Ramanspektrum angefertigt (siehe Abbildung 9, S. 64). Die erhaltenen Absorptionsdaten stimmen sehr gut mit den Literaturdaten überein ²⁶), wie ein Vergleich der Frequenzen und Intensitätsverhältnisse in Tabelle 6, S. 65 zeigt.

444 Destillationsversuche

Eine Dosierung des Tris(äthylthio)borans durch Druckmessung ist nicht möglich, da der Dampfdruck bei Raumtemperatur unter 1 Torr liegt. Daher bleibt nur eine Abmessung der Menge durch Vacuumdestillation und Wägung von Vorrats- und Vorlagekölbchen vor und nach der Destillation. Es wurden verschiedene Methoden der Destillation ausprobiert. Folgende Fehlerquellen und Probleme waren zu berücksichtigen:

- a. Reaktion des $B(SC_2H_5)_3$ -Dampfes mit dem Kel-F-Hahnfett;
- b. Zeitaufwand für eine Destillation;
- c. Verluste beim Entgasen des Thioesters und beim Nachstellen des Hochvacuums und
- d. Verluste durch Hydrolyse beim Belüften der Apparatur.

Erläuterungen

zu a.) Bei der Destillation in der Wärme wurde das Kel-F-Hahnfett angegriffen, und schon bald waren die Küken der Hähne nicht mehr zu drehen. Dieses Problem konnte dadurch umgangen werden, daß bei Raumtemperatur, das heißt mit viel geringerem Dampfdruck, destilliert wurde. Damit kam aber ein neues Problem auf, nämlich

b.) der relativ große Zeitaufwand für eine Destillation bei Raumtemperatur. Die Dauer hängt in starkem Maße davon ab, wie gut das Hochvacuum vorher eingestellt war und wie dicht die Apparatur ist. Aus verschiedenen Destillationen wurde folgendes Zeit-Masse-Diagramm zusammengestellt (Abbildung 5):

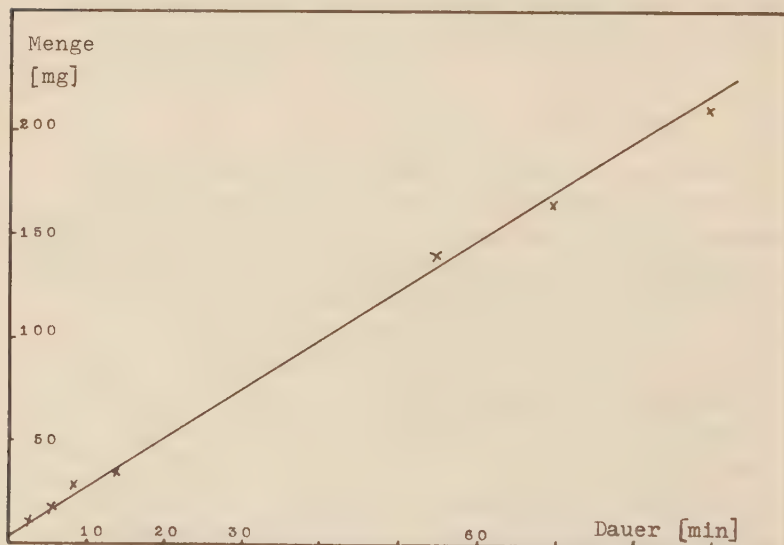


Abbildung 5 Abhängigkeit der Destillatsmenge von der Destillationsdauer bei der Destillation von $B(SC_2H_5)_3$

In das Diagramm sind nur Wertepaare aufgenommen, bei denen die Apparatur dicht war, das heißt, bei denen vor und nach der Destillation am McLeod-Manometer des Pumpstandes ein Druck von $p = 10^{-5}$ Torr an nichtkondensierbaren Gasen gemessen wurde. Insofern sind die angegebenen Zeiten Mindestwerte.

Wegen des großen Zeitaufwandes bei Raumtemperaturdestillationen hatte die Destillation in der Wärme, trotz der Schwierigkeiten mit dem Hahnfett, ihre Bedeutung immer dann nicht verloren, wenn größere Mengen Thioborsäureester destilliert werden sollten. Bei kleineren Mengen benötigten Destillats war es günstiger und bequemer, bei Zimmertemperatur zu arbeiten.

c.) Es gelang nicht, $B(SC_2H_5)_3$ bei $-197^\circ C$ durch Anlegen eines Hochvacuums zu entgasen. Beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemperatur kam es zum Schäumen, und das Hochvacuum ging verloren. Offensichtlich wurde ein Teil des Inertgases (Stickstoff) beim Ausfrieren so fest eingeschlossen, daß es auch durch mehrstündiges Abpumpen mit der Quecksilberdiffusionspumpe bei $-197^\circ C$ nicht zu entfernen war. Aus diesem Grund wurde bei Raumtemperatur entgast und das Hochvacuum eingestellt. Dieser Vorgang dauerte in der Regel 2 bis 3 Minuten. Während dieser Zeit destillierte ein kleiner Teil des Thioesters in die Kühlfalle des Pumpstandes und ging so verloren. Mit Hilfe des Masse-Zeit-Diagramms, Abbildung 5, konnte dieser Fehler größenordnungsmäßig berücksichtigt werden.

d.) Geringe Verluste durch Hydrolyse konnten nicht vermieden werden, selbst wenn die Kölbchen mit dem $B(SC_2H_5)_3$ nur bei $-197^\circ C$ unter Stickstoffspülung geöffnet wurden. Nach einer vollständigen Destillation blieb ein weißer Belag von Borsäure im Destillationskölbchen zurück, und zwar etwa 1% der Menge des Destillats.

Dieser Fehler konnte vermieden werden, indem der Thioborsäureester auch bei den Wägungen unter Vacuum belassen wurde.

445 Dosierung durch Destillation
 bei Raumtemperatur

Unter Berücksichtigung der geschilderten Fakten wurde folgende Technik zur Abmessung und Dosierung des Thioesters ausgearbeitet: Aus dem Vorratskölbchen wurde der Thioester zunächst bei Raumtemperatur in ein spezielles Dosierungskölbchen destilliert (siehe Seite 29, Abbildung 6). Die ungefähre Destillationsdauer wurde dem Masse-Zeit-Diagramm (Abbildung 5) entnommen. Um genau vorgegebene Mengen an $B(SC_2H_5)_3$ zu erhalten, mußte die Destillation vor Beendigung oftmals unterbrochen werden. Durch Schließen des Hahns 1 am Dosierungskölbchen vor dem Belüften über Hahn 2 blieb das Destillat auch während der folgenden Wägung unter Vacuum. - Aus dem Dosierungskölbchen konnte das $B(SC_2H_5)_3$ schließlich direkt auf das Reaktionsgemisch destilliert werden.

Die Verluste durch Entgasen und Belüften entfallen bei dieser Methode, sodaß auch die notwendige mehrfache Unterbrechung der Destillation in das Dosierungskölbchen der Genauigkeit nicht abträglich ist.

45 Tetraalkylammoniumhydrogensulfid

451 Eigenschaften

Tetraalkylammoniumhydrogensulfide sind extrem hygroskopische und sauerstoffempfindliche weiße Pulver, die an der Luft sofort hydrolysieren und dabei zu gelblichen Flüssigkeiten werden.

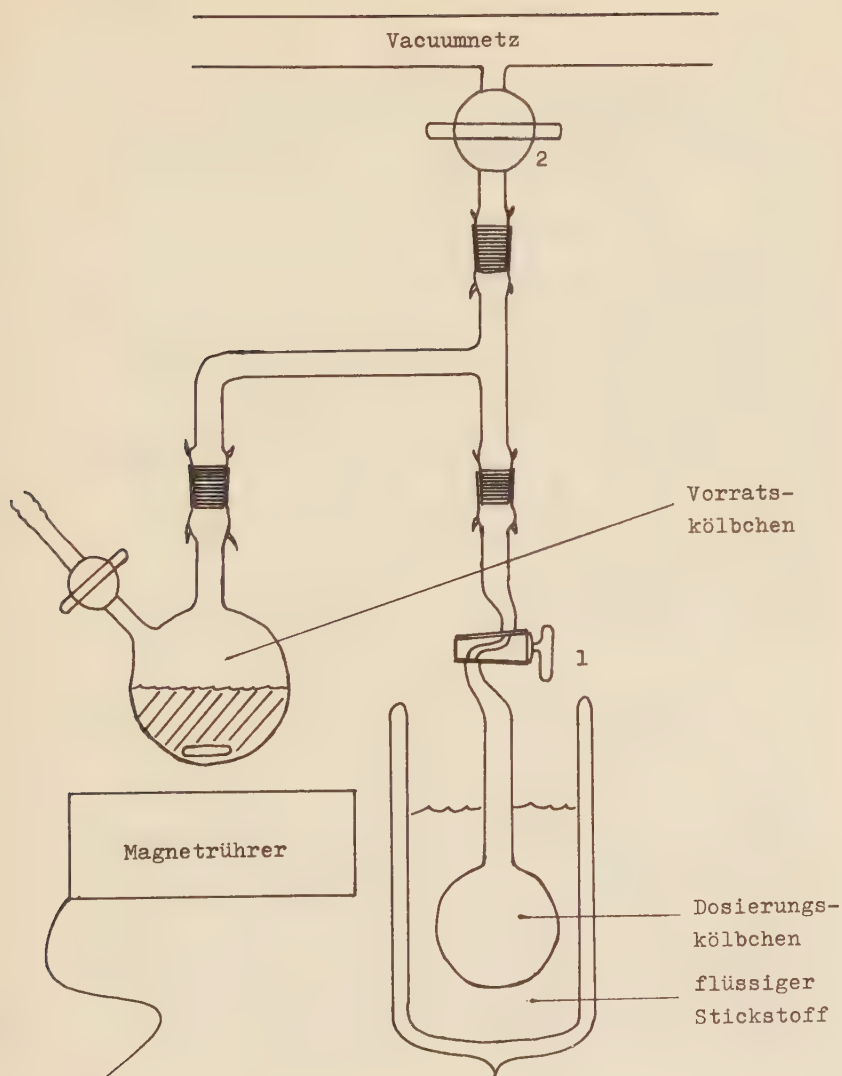
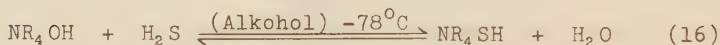


Abbildung 6

Dosierung von $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$

452 Darstellung

Die Darstellung erfolgte in zwei Stufen aus den entsprechenden Halogeniden ²⁷⁾:



Zur Gewinnung der Tetraäthylammoniumhydroxide in alkoholischer Lösung wurde eine 0,25 m Lösung des entsprechenden Bromids in absolutem Methanol durch eine Anionenaustauschersäule gegeben. Es wurde analog einer Vorschrift zur Darstellung von Tetrabutylammoniumhydroxid gearbeitet ²⁸⁾. Als Austauscherharz wurde ESB 274 (Permutit AG) verwendet.

Tetramethylammoniumhydroxid war in Form einer 0,1 m Lösung in Propanol-(2)/Methanol käuflich zu erwerben (Merck).

Die Darstellung der Hydrogensulfide aus den Hydroxiden nach den Angaben von Cotton und Waddington ²⁷⁾ bereitete anfangs ganz erhebliche Schwierigkeiten.

Die Vorschrift lautet: Eine etwa 0,5 m Lösung des Hydroxids in Methanol wird bei -78°C entgast und dann mehrere Male mit H_2S gesättigt, sowohl bei -78°C als auch bei Raumtemperatur. Schwefelwasserstoff und Methanol werden bei Raumtemperatur soweit als möglich abdestilliert. Die farblosen Kristalle verlieren den Kristallalkohol erst durch Evacuieren bei höheren Temperaturen: $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$ bei $+40^\circ\text{C}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SH}$ bei $+75^\circ\text{C}$.

Nach dieser Methode wurden zunächst nur braun bis schwarz gefärbte, teilweise ölige Produkte erhalten. Erst nach Durchführung einer ganzen Versuchsreihe gelang es, reproduzierbar saubere Produkte herzustellen. Anscheinend sind folgende Punkte für die Darstellung von Bedeutung:

- a. Es sollte nur einmal mit H_2S gesättigt werden, und zwar nicht länger als eine Stunde bei -78°C .
- b. Die Darstellung muß schnell durchgeführt werden; eine Unterbrechung über Nacht ist zu vermeiden.
- c. Die Ansätze dürfen nicht zu klein sein; im Falle der $0,1\text{N } \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ -Lösung als Ausgangssubstanz sind nach Möglichkeit nicht weniger als 30 ml einzusetzen.
- d. Beim Abdestillieren des Schwefelwasserstoffs und des Methanols sind Siedeverzüge und damit die Berührung der Flüssigkeit mit den Schliffen peinlichst zu vermeiden.

Es gab Hinweise darauf, daß eine Reaktion der mit H_2S gesättigten Reaktionslösung mit dem Hahnfett für die Schwarzfärbung der Endprodukte verantwortlich war. Alle genannten Punkte zielen darauf ab, diese Möglichkeit einzuengen beziehungsweise durch einen größeren Ansatz relativ herabzusetzen. Daß auch eine einmalige kurze Sättigung mit H_2S für den vollständigen Austausch der OH^- -Ionen durch SH^- -Ionen ausreicht, konnte durch die Analyse (siehe Kapitel 453) gezeigt werden.

453 Identifizierung

Die Identifizierung erfolgte gewichtsanalytisch. Da der Unterschied der Molekulargewichte von Ausgangs- und Endprodukt nicht sehr groß ist, war diese Methode nur bei größeren Ansätzen, wie sie zum Schluß ausschließlich durchgeführt worden sind, hinreichend genau. Bei Berücksichtigung der bei der Darstellung genannten Punkte a bis d betrug die Abweichung der gewogenen Massen des Endprodukts von den theoretischen Massen nicht mehr als $\pm 3\%$.

Außerdem wurde bei allen Proben der Sulfidgehalt jodometrisch ermittelt. Er lag in der Regel etwa 2 bis 4% unter den Theoriewerten.

Stichprobenartig wurde bei einer Substanz eine CHN - Analyse durchgeführt. Dabei ergab sich folgendes Molverhältnis, bezogen auf N=1 :

N : 1 C : 4,06 H : 12,93 S : 0,98 .

Theoretisch wäre für $N(CH_3)_4SH$ zu erwarten :

N : 1 C : 4 H : 13 S : 1 .

5 VERSUCHE MIT BORTRICHLORID

51 Reaktionen von BCl_3 mit flüssigem H_2S
 System $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{S}$

Im Hinblick auf die Versuche zur alkalischen Thiohydrolyse des BCl_3 in flüssigem H_2S ist es wichtig zu wissen, in welcher Form das Bortrichlorid in den entsprechenden Lösungen bei tiefen Temperaturen vorliegt. Bekannt ist lediglich, daß bei Konzentrationen über 0,3m an BCl_3 in flüssigem H_2S bei -78°C das Addukt $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ ausfällt¹²⁾.

In dieser Arbeit soll mit Hilfe der Tieftemperatur-Laser-Ramanspektroskopie geklärt werden, ob in einer gesättigten BCl_3 -Lösung in flüssigem H_2S bei -78°C das BCl_3 isoliert oder als Addukt oder wenigstens teilweise schon als Thiohydrolyseprodukt BCl_2SH vorliegt. Letzteres wurde von Bouix et al.¹³⁾ ja nur bei Zimmertemperatur entweder in einer CS_2 -Lösung oder im Bombenrohr festgestellt.

Von den möglichen Produkten BCl_3 , H_2S , BCl_2SH , $(\text{BSCl})_3$ und $(\text{BSSH})_3$ sind die Ramanspektren bekannt, dagegen ist das Addukt $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$, das ja nur bei tiefen Temperaturen existent ist, bis jetzt noch nicht vermessen worden.

511 Ramanspektren von BCl_3 , H_2S und BCl_2SH

Zu Vergleichszwecken wurden Tieftemperatur-Ramanspektren an flüssigem BCl_3 und flüssigem H_2S bei -78°C aufgenommen. Denn es ist zu erwarten, daß sich die Absorptionen des BCl_3 bei -78°C gegenüber den bekannten, bei Zimmertemperatur gemessenen Frequenzen verschieben.

Die gefundenen Frequenzwerte sind in Tabelle 3, Seite 38 bis 39, zweite und neunte Spalte, aufgeführt.

Die Literaturdaten über das Ramanspektrum vom BCl_2SH gehen auf eine einzige Veröffentlichung zurück ¹⁵⁾. Somit erschien es unbedingt ratsam, auch dieses Spektrum noch einmal aufzunehmen. Wie bereits gesagt, entsteht BCl_2SH als erstes Substitutionsprodukt aus H_2S und BCl_3 bei Raumtemperatur, ist aber nur beständig, wenn keines der Reaktionsprodukte wie HCl und H_2S entweichen kann, also im Bombenrohr. Die Aufnahme eines Tieftemperatur-spektrums ist in diesem System nicht sinnvoll, weil dann auch das Addukt entstehen würde und damit das Spektrum unübersichtlicher werden würde.

Hintereinander wurde in die Mikrobombe (siehe Kapitel 322) 1,6 mmol BCl_3 und 1,6 mmol H_2S einkondensiert, entsprechend einem Gesamtvolumen von 0,2 ml Flüssigkeit bei Zimmertemperatur, was eine günstige Halbfüllung darstellt. Nach dem Abschmelzen und Auftauen befand sich in dem Bombenrohr eine homogene wasserklare Flüssigkeit.

Die Frequenzen sind in Tabelle 3, Seite 38 bis 39, fünfte Spalte, zu finden. Mit kleinen Abweichungen stimmt das gemessene Spektrum mit dem von Bouix und anderen ¹⁵⁾ (6. Spalte) überein.

512 Das Addukt $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$

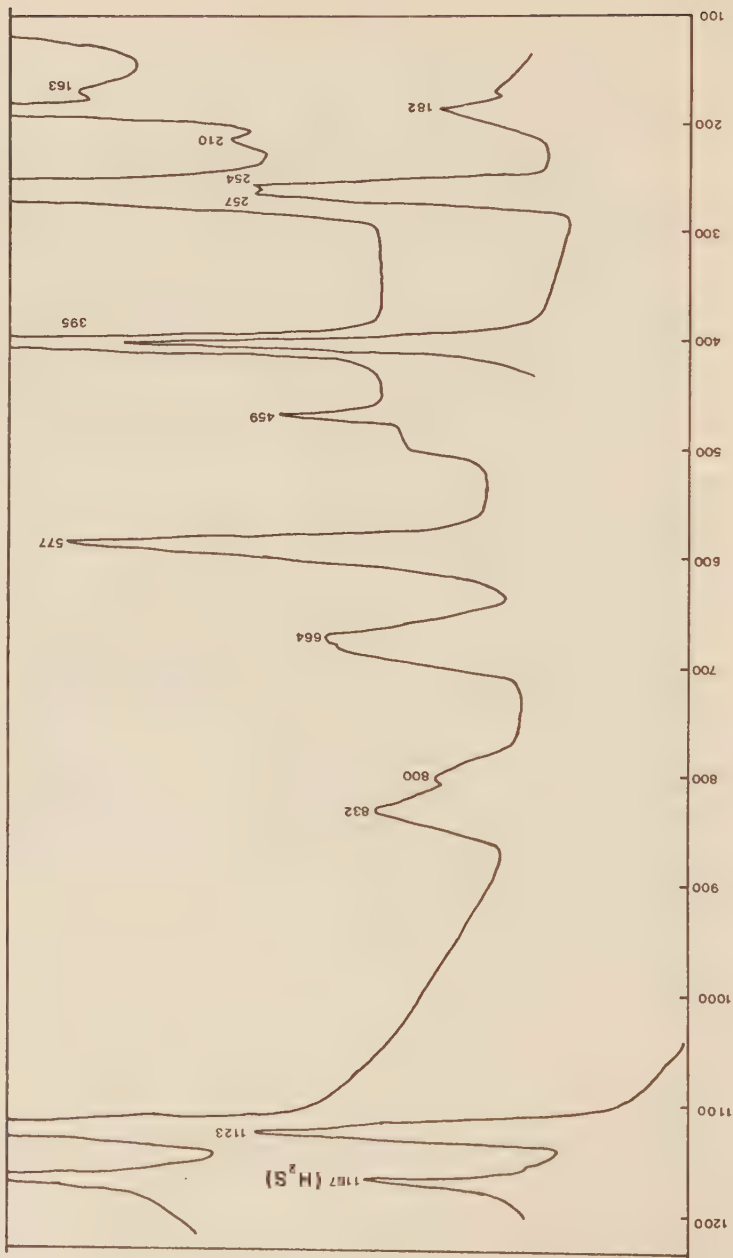
Erstmals wurde ein Ramanspektrum der Additionsverbindung $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ aufgenommen.

In die Spezialküvette (siehe Abbildung 4, Seite 18) wurden nacheinander 0,8 mmol BCl_3 und 18 mmol H_2S , entsprechend einem Flüssigkeitsvolumen von 0,6 ml, einkondensiert. Nach dem Auftauen des überschüssigen H_2S bei -78°C wurde die Mischung unter trockener Stickstoffspülung mit einem dünnen Glasstab durchgerührt und so eine Suspension des schneeweißen Addukts $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ hergestellt. Anschließend wurde die Küvette mit einem Schliffstopfen geschlossen und bei -78°C vermessen.

Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 7, Seite 36, wiedergegeben, die Frequenzwerte sind in der vergleichenden Tabelle 3, Seite 38 bis 39, dritte Spalte, zu finden.

Für eine sichere Zuordnung der gefundenen Frequenzen sind noch Ramanaufnahmen des Addukts mit markiertem Schwefel beziehungsweise mit deuteriertem Schwefelwasserstoff vorgesehen. Insbesondere die Frequenzen der B-S-Schwingungen dieser Verbindung sind von Interesse. Denn, soweit sich das überblicken läßt, ist bislang lediglich einmal eine sehr schwache Bande mit Vorbehalt der koordinativen B-S-Bindung mit sp^3 -Hybridisierung am Bor zugeordnet worden, nämlich im IR-Spektrum der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$ ²⁹). - Für unsere Zwecke genügte es, das Spektrum als solches vorliegen zu haben.

Abb.: 7 Ramanspektrum einer Suspension von $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ in flüssigem H_2S bei -78°C



513 Die gesättigte Lösung von BCl_3 in H_2S bei -78°C

Die Herstellung einer zur raman-spektroskopischen Vermessung geeigneten Lösung des BCl_3 in der Spezialküvette brachte einige Probleme mit sich.

Erste Messungen wurden an leicht zugänglichen etwa 0,1m BCl_3 -Lösungen vorgenommen. Bei dieser Verdünnung waren aber die Absorptionen so schwach, daß kein auch nur einigermaßen auswertbares Spektrum erhalten werden konnte. Es mußten also möglichst konzentrierte Lösungen hergestellt werden; doch durfte andererseits kein $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ ausfallen. Die Lösungsversuche wurden dadurch erschwert, daß die Auflösung des Addukts nach Erwärmen des Gemisches von -197°C auf -78°C eine Zeitreaktion ist und bei einfachem Stehenlassen bis zu 12 h dauern kann. Durch gelegentliches Stoßen und Rühren mit einem dünnen Glasstab unter trockener Stickstoffspülung konnte die Wartezeit bei der Herstellung einer 0,3m BCl_3 -Lösung auf 1/2 bis 1 h herabgesetzt werden.

Bei etwas höheren Temperaturen als -78°C war eine wesentlich gesteigerte Löslichkeit des BCl_3 zu beobachten. Eine 0,6m BCl_3 -Lösung bei -66°C wurde hergestellt. Wahrscheinlich durch kurzzeitigen Temperaturabfall setzte sich aber während der raman-spektroskopischen Vermessung dieser Lösung etwas weißer Festkörper am Boden der Küvette ab. - Von weiteren derartigen Versuchen wurde abgesehen, da das Risiko, daß der Stopfen bei Temperaturen so nahe am Siedepunkt des H_2S ($\text{Kp}_{\text{H}_2\text{S}} = -65^\circ\text{C}$) abspringen und die Beschichtung der Kollimatorlinse durch Reaktion mit dem Schwefelwasserstoff beschädigt werden könnte, nicht eingegangen wurde.

Die Frequenzen des Spektrums einer 0,3m BCl_3 -Lösung in H_2S bei -78°C sind in Tabelle 3, Seite 38 bis 39, vierte Spalte, angegeben.

Tabelle 3 Ramanspektren im System $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{S}$

BCl_3 t_z	BCl_3 -78°	Addukt -78°	Lösung -78°	Bombe t_z	BCl_2SH t_z	$(\text{BCl})_3$ t_z	$(\text{BSSH})_3$ t_z, fl	H_2S -78°
		163m						
			173w					
		182vs						
		210vw						
				233w	229m			
252	254	251s	250w	254m		238vs	236s	
		260s				247w		
						264w		
						271w		
						280w		
						307vs	304s	
						348s		
			352w					
			391m					
		395vs						
							398m	
						409m		
						430s		
						440vs	442w	
					450w			
					464w			
468					468s			
462				461s				
466	465s	460s	460m	470vs		466vw		
471	469vs			473vs				
	473vs					487vw		
						516w		

Frequenzen in cm^{-1}

t_z = Zimmertemperatur; fl = flüssig

Die kleingedruckten Zahlen sind Literaturwerte:

BCl_3 , BCl_2SH ¹⁵⁾; $(\text{BCl})_3$, $(\text{BSSH})_3$ ^{16) 32)}

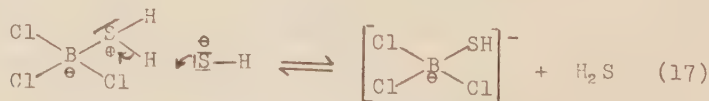
Fortsetzung Tabelle 3

BCl_3 t_z	BCl_3 -78°	Addukt -78°	Lösung -78°	Bombe t_z	BCl_2SH t_z	$(\text{BCl})_3$ t_z	$(\text{BSSH})_3$ t_z	H_2S -78°
		578s				544w		
						624w		
		664m				661m		
		800w		775w	775			
						820vw		
						855vw		
		882w		875vw	871			
297	895vw			900vw				
937						942vw		
				945w	946			
					982			
						998m		
						1026vw	1023	
		1123vs						
		1167vs	1170	1179vw				1170w
								
		2430w						
		2571vs					2558	2570vs
				2589vs	2583			

Das Spektrum ist an Hand des vorliegenden Materials nur schwer zu deuten. Unverändertes BCl_3 liegt in der Lösung wahrscheinlich nicht vor, denn es fehlen die stärksten Absorptionen des BCl_3 bei 469 und 473 cm^{-1} . Dagegen tritt bei 391 cm^{-1} eine Bande von beachtlicher Intensität auf, die weder dem BCl_3 noch dem H_2S zugeordnet werden kann. Diese Absorption könnte vom Addukt herrühren, welches bei 395 cm^{-1} eine der stärksten Absorptionen aufweist. Auch die Schulter bei 173 cm^{-1} könnte der sehr starken 182 cm^{-1} Bande des Addukts entsprechen. Allerdings fehlt die ebenfalls noch sehr starke Bande des Addukts bei 1123 cm^{-1} im Lösungsspektrum. Keine der beobachteten Absorptionen läßt sich dem BCl_2SH zuordnen. Auch die stärkeren Banden der Cyclisierungsprodukte $(\text{BSCl})_3$ und $(\text{BSSH})_3$ (7. und 8. Spalte in Tabelle 3, Seite 38 bis 39) sind im Lösungsspektrum nicht vertreten.

Angesichts der Tatsache, daß auf Grund der geringen Konzentration an BCl_3 die Absorptionen trotz größter Verstärkung am Gerät nur sehr schwach ausgeprägt waren, ist klar, daß die weniger intensiven Banden des Addukts nicht mehr feststellbar sind. Mit einigem Vorbehalt kann also angenommen werden, daß in einer gesättigten Lösung von BCl_3 in H_2S bei -78°C das Bortrichlorid in Form seines Addukts mit H_2S vorliegt. Auf keinen Fall aber findet bei -78°C eine Thiohydrolyse statt.

Somit erstaunt es nicht, daß bei Anwesenheit der Base NR_4SH , in aber sonst analogem Reaktionsmedium das Thiolborat $\text{NR}_4[\text{BCl}_2\text{SH}]$ entsteht (siehe Gleichung 3, Seite 1), welches zwanglos aus dem Addukt abgeleitet werden kann:



Eine Bildung von Thioboraten wäre eher zu erwarten, wenn in der BCl_3 -Lösung bereits erste Thiohydrolyseprodukte vorliegen würden und diese dann mit der Base weiterreagieren könnten.

514 Das Verhalten des Addukts $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ beim Schmelzen

In der Literatur wird als Schmelzpunkt für $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ -35°C angegeben ¹²⁾. Demnach sollte oberhalb -35°C das Addukt in flüssiger Form existieren und eine Siedebeziehungsweise Zersetzungstemperatur angebar sein; doch darüber findet sich in der Literatur nichts.

Die schwierige Reproduzierbarkeit der Schmelzpunkte des Systems $\text{BCl}_3 - \text{H}_2\text{S}$ führte Martin ¹²⁾ auf das Zersetzungs-gleichgewicht



zurück, wobei er eine Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes annahm. Eigene Beobachtungen haben gezeigt, daß unmittelbar nach dem Schmelzen des $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ aus der gebildeten Flüssigkeit Bläschen aufstiegen. Daraus könnte geschlossen werden, daß das flüssige Addukt bei -35°C nicht stabil ist und sich in die Komponenten zersetzt. Aber auch eine Eliminierungsreaktion zu BCl_2SH ist denkbar:



Ebenso wie BCl_3 ($K_p = +13^\circ\text{C}$) ist auch das BCl_2SH (extrapolierter $K_p = +52^\circ\text{C}$ ³⁰⁾) bei -35°C eine Flüssigkeit. Wenn die Substitution (19) stattfände, dann hätten wir knapp oberhalb des Schmelzpunktes von $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ ein

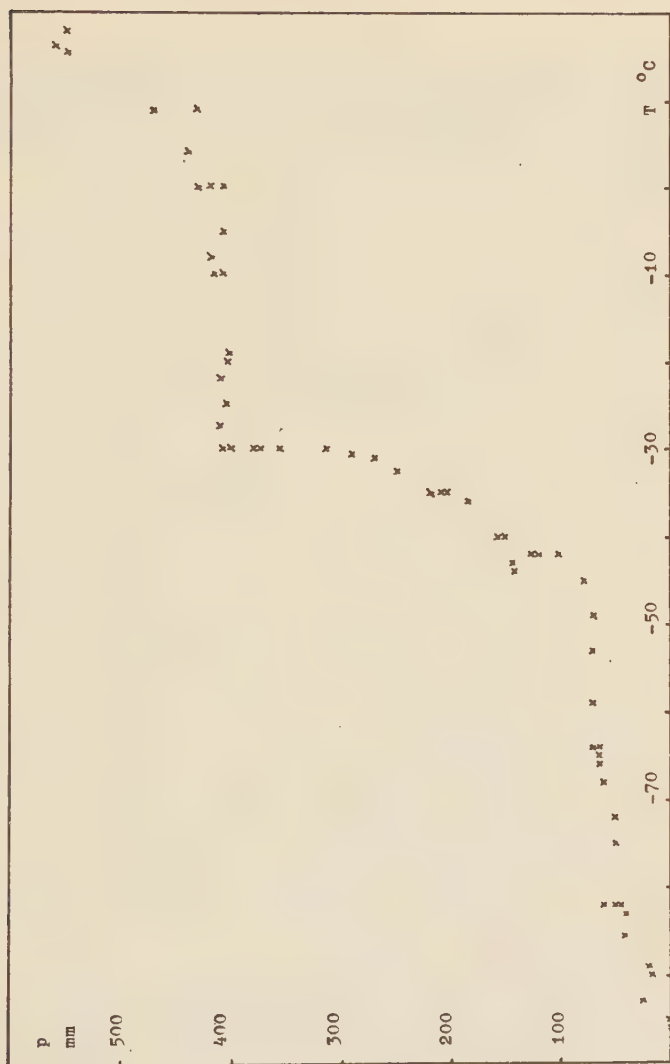
ausgezeichnetes Medium für die geplante alkalische Thiohydrolyse, in welchem das erste Thiohydrolyseprodukt bereits in flüssiger Form vorliegt zur Weiterreaktion mit der Base.

Die Aufnahme eines Dampfdruckdiagramms von $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ sollte eine Klärung der angeschnittenen Fragen ermöglichen. Im Hinblick auf das spezielle Ziel, der Bildung von BCl_2SH , war zu beachten, daß die Einstellung des Gleichgewichts (19) eine Zeitreaktion ist, die bei Raumtemperatur im Bombenrohr etwa 12 h benötigt¹³). Durch besonders langes Verweilen bei der Temperatur wenig oberhalb des Schmelzpunktes sollte die Bildung von BCl_2SH gefördert werden:

Es wurden nacheinander je 7,5 mmol H_2S und BCl_3 unter Rühren bei -78°C in ein 50ml-Reaktionskölbchen einkondensiert. Dabei bildete sich ein weißer Festkörper, das Addukt $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$. Das Kölbchen wurde mit einem evacuierten Teil der Apparatur von 0,45 l Volumen verbunden, sodaß den beim Erwärmen entstehenden Gasen ein Gesamtvolumen von 0,5 l zur Verfügung stand. Bei Raumtemperatur würden die eingesetzten 15 mmol Gas laut Gasgesetz einen Druck von etwa 560 Torr ausüben. Durch diese Dimensionierung sollte verhindert werden, daß im Laufe der Messung ein Ueberdruck entstand. Mit Hilfe der Kühlvorrichtung (siehe Kapitel 3211, Seite 11/13) wurde zunächst auf -95°C heruntergekühlt und dann Schritt für Schritt erwärmt. Jeder Punkt im Diagramm entspricht einer Verweildauer von etwa 5 min bei dieser Temperatur. Direkt nach dem Schmelzen wurde die Temperatur von -30°C über 24 h lang gehalten.

Das so erhaltene Temperatur-Druck-Diagramm ist in Abbildung 8, Seite 43, wiedergegeben.

Abbildung 8 Dampfdruckdiagramm des Systems $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{S}$ (Molverhältnis 1:1)



Die Kurve bestätigt, daß mit dem Schmelzen eine Zersetzung stattfand; denn ohne gleichzeitige Zersetzung müßte der Anstieg des Dampfdrucks oberhalb des Schmelzpunktes geringer werden. Genau das Gegenteil ist der Fall.

Welche der beiden möglichen Zersetzungsreaktionen (18,19) beziehungsweise ob beide Reaktionen nebeneinander abliefen, konnte aus dem Kurvenverlauf allein nicht abgelesen werden. In beiden Fällen würde ein Mol Gas (H_2S beziehungsweise HCl) und ein Mol Flüssigkeit (BCl_3 beziehungsweise BCl_2SH) mit ähnlichem Dampfdruck entstehen. Der obere Knick in der Dampfdruckkurve bei $-30^\circ C$ zeigt die Beendigung der Zersetzungsreaktion an. Sämtliches H_2S und/oder HCl war verdampft und zu dem Druck dieser Gase addierte sich der Partialdampfdruck vom BCl_3 und/oder BCl_2SH . Tatsächlich wurde bei dieser Temperatur ein Rest klarer farbloser Flüssigkeit beobachtet, welche nun nicht mehr siedete. Die weitere Erwärmung auf Raumtemperatur zeigte, daß sich kein BCl_2SH gebildet hatte. Bei etwa $+15^\circ C$ * war alle Flüssigkeit verdampft und es herrschte ein Dampfdruck von 560 Torr, der Summe der eingesetzten Gase, 280 Torr BCl_3 + 280 Torr H_2S , entsprechend. BCl_2SH würde sich oberhalb $0^\circ C$ zersetzen ³⁰⁾ unter Bildung des weißen festen Cyclisierungsprodukts $(BSCl)_3$. Solches konnte nicht beobachtet werden; das Reaktionskölbchen wies nach dem Verdampfen des letzten Restes BCl_3 nicht die geringste Trübung an seinen Wandungen auf.

Ergebnis dieser Messung ist also die Erkenntnis, daß das Addukt $BCl_3 \cdot H_2S$ unmittelbar beim Schmelzen sich in die Komponenten BCl_3 und H_2S zersetzt. Eine Substitution des Cl durch SH findet, auch bei längerem

* ($Kp_{BCl_3}^{760} = +13^\circ C$)

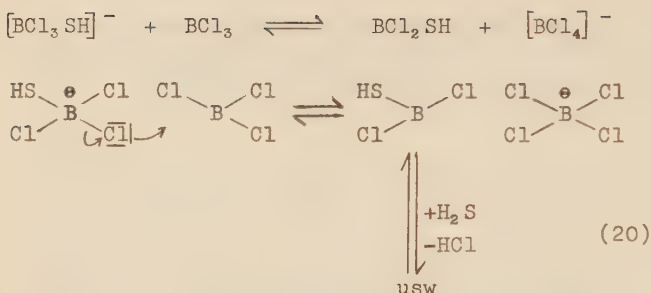
Verweilen knapp oberhalb der Schmelztemperatur, nicht statt. Somit ist der Temperaturbereich zwischen -35 und -30°C für die geplante alkalische Thiohydrolyse uninteressant.

52 Reaktionen von BCl_3 in flüssigem H_2S
bei Anwesenheit der Base NR_4SH .
System $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{S-NR}_4\text{SH}$

Cotton und Waddington ⁴⁾ benutzten bei ihren Versuchen zur Darstellung von $\text{NR}_4[\text{BCl}_3\text{SH}]$ $0,015\text{m}$ Lösungen von NR_4SH in H_2S . In solchen Lösungen ließen sie äquivalente Mengen BCl_3 mit der Base reagieren.

Eigene Lösungsversuche ergaben für das $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$ eine maximale Löslichkeit von $0,045\text{m}$ und für das $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SH}$ immerhin noch $0,03\text{m}$. Das BCl_3 löst sich, wie bereits erwähnt, bis zu $0,3\text{m}$ in flüssigem H_2S . Somit ist von Cotton und Waddington nicht mit den höchstmöglichen Konzentrationen gearbeitet worden.

Wenn auch nach den ramanspektroskopischen Untersuchungen (siehe Kapitel 511,513;S.33,37) die Bildung von Thioboraten aus einer gesättigten BCl_3 -Lösung in H_2S bei -78°C nicht so wahrscheinlich ist wie in einer Bombenrohrreaktion,- weil sich eben nur unter letzteren Bedingungen nennenswerte Mengen des ersten Thiohydrolyseproduktes BCl_2SH bilden -, sollte aber die Möglichkeit, mit noch höheren Konzentrationen, als von Cotton angegeben, zu arbeiten, nicht ungenutzt gelassen werden. Denn auch vom Thioborolat ausgehend ist eine weitere Thiohydrolyse denkbar, zum Beispiel unter dem Einfluß von überschüssigem BCl_3 , welches die Eliminierung von Chloridionen bewirken kann:



Zunächst wurde also die Reaktion zur Bildung von Thioloaboraten nachvollzogen (siehe Kapitel 521). Durch Verwendung höherer Konzentrationen und durch Variation des Verhältnisses von BCl_3 zum NR_4SH wurde dann versucht, eine Thiohydrolyse herbeizuführen (siehe Kapitel 522). Schließlich sollte durch Bombenrohrreaktionen das Ziel erreicht werden (siehe Kapitel 523). Letzteres hatte, neben dem höheren experimentellen Aufwand, den Nachteil, daß mit viel kleineren Mengen gearbeitet werden mußte, was die analytische Auswertung unsicherer machte.

521 Reaktionen von BCl_3 mit einer Lösung von NR_4SH in flüssigem H_2S

Die Darstellung der Thioloaborate $\text{NR}_4[\text{BCl}_3\text{SH}]$ erfolgte nach den Angaben von Cotton und Waddington ⁴⁾:

Etwa 1/2 mmol NR_4SH -Pulver wurde im Stickstoff-gegenstromverfahren in ein 50ml-Reaktionskölbchen gefüllt und genau gewogen. Anschließend wurde evacuiert und bei -197°C die berechnete Menge H_2S , etwa 20 ml Flüssigkeitsvolumen entsprechend, aufkondensiert. Nach dem Auftauen bei -78°C war eine klare etwa 0,025 m NR_4SH -Lösung entstanden. Es wurde wieder bei -197°C ausgefroren und BCl_3 im Verhältnis 1:1 zum NR_4SH aufkondensiert. Bei -78°C war jetzt eine Aufschlammung

eines weißen Salzes im flüssigen H_2S zu beobachten, die auch durch ständiges Rühren nicht in Lösung ging. Nach etwa einer Stunde Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel bei -78°C vorsichtig unter Rühren in die Kühlfalle des Pumpstandes abgezogen. Vor der ersten Wägung wurde das weißliche Pulver bei Zimmertemperatur durch Erneuern des Hochvacuums 1 bis 2 h lang entgast. Nach der Wägung wurde die Substanz von den Wandungen abgekratzt, zerpulvert und nochmals eine Stunde lang entgast, diesmal unter Erwärmen auf etwa $+50^\circ\text{C}$.

Ansätze und Ergebnisse sind an drei Beispielen in Tabelle 10 im Anhang, Seite 83, aufgeführt (No 1 bis 3). Sowohl mit $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$ als auch mit $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SH}$ bildeten sich, wie erwartet, die entsprechenden Thiolorbore.

522 Reaktionen von BCl_3 mit einer Suspension
von NR_4SH in flüssigem H_2S

Um von vornherein die größtmöglichen Konzentrationen zu erreichen, wurde in den folgenden Versuchen mit Suspensionen von NR_4SH und BCl_3 in H_2S gearbeitet. Die vorangegangenen Versuche (Kapitel 521) haben gezeigt, daß aus Lösungen von NR_4SH und BCl_3 in flüssigem H_2S das Thiolorborat ausfällt, also schwerer löslich ist als die Ausgangssubstanzen. Dasselbe kann man auch von allen denkbaren Thioboraten annehmen; das heißt, die Thiolorbore oder die erhofften Thioborate können sich auch aus einer Suspension der Reaktanden in flüssigem H_2S vollständig bilden.

Es wurde im Prinzip so gearbeitet wie in Kapitel 521 beschrieben, nur, daß jetzt größere Mengen NR_4SH und BCl_3 eingesetzt wurden. Da keine Auflösung der Base in H_2S zu erwarten war, konnte auf ein Auftauen des Gemischs $\text{NR}_4\text{SH}/\text{H}_2\text{S}$ verzichtet werden.

Stattdessen wurden bei -197°C hintereinander H_2S und BCl_3 aufkondensiert und dann auf -78°C erwärmt. Die Aufschlammung wurde kräftig gerührt und, da es sich um eine heterogene Gleichgewichtsreaktion handelte, teilweise recht lange, bis zu 72 h, der Reaktion ausgesetzt.

Ansätze und Ergebnisse sind an mehreren Beispielen in Tabelle 10 im Anhang, Seite 83, aufgeführt (No 4 bis 10).

Unabhängig vom Verhältnis der Reaktanden zueinander, bildete sich in allen Fällen das 1:1-Addukt, das Thiolo-borat $\text{NR}_4[\text{BCl}_3\text{SH}]$. Bei Verwendung eines BCl_3 -Überschusses (No 6 und 7) konnte das nicht umgesetzte BCl_3 nach der Reaktion abgezogen werden. Im Falle eines NR_4SH -Ueberschusses (No 8 und 9) wurde ein entsprechendes Gemisch aus NR_4SH und Thiolo-borat erhalten.

Diese Versuche haben folgende, für die Darstellung der Thiolo-borate wesentliche Erkenntnisse gebracht:

- a. Durch Verwendung von Suspensionen von BCl_3 und NR_4SH in H_2S können in einer Reaktion wesentlich größere Mengen an Thiolo-boraten gewonnen werden, als wenn von Lösungen ausgegangen wird.
- b. Bei Anwendung eines BCl_3 -Ueberschusses wird die vollständige Addition von 1 Mol BCl_3 gefördert (vergleiche No 4 und 5 mit No 6 und 7).
- c. Es genügt, auch bei heterogener Reaktion, 1 h Reaktionszeit (siehe No 4 und 6).

523 Reaktion von BCl_3 mit einem Gemisch
aus NR_4SH und H_2S im Bombenrohr.

Bei den Versuchen zur alkalischen Thiohydrolyse des BCl_3 im geschlossenen System bei Raumtemperatur wurde folgendermaßen vorgegangen:

In das Bombenrohr wurde unter den entsprechenden Feuchtigkeitsausschlußmaßnahmen etwas $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$ eingewogen (siehe Kapitel 3222, Seite 15). Dann wurde evakuiert und bei -197°C wurden nacheinander die berechneten Mengen BCl_3 und H_2S aufkondensiert. Unter Hochvacuum und Beibehaltung der Kühlung wurde abgeschmolzen und die Bombe zum Temperatúrausgleich auf Raumtemperatur in einen splitterfesten Kasten gebracht. Nach Ablauf der vorgesehenen Reaktionszeit wurde das Bombenrohr unter Kühlung geöffnet (siehe Kapitel 3223, Seite 16), die flüchtigen Bestandteile abdestilliert, erneut eingeschmolzen und gewogen.

Beim Tempern eines Reaktionsgemischs im Bombenrohr auf 50 bis 60°C kam es zu einer Explosion. Von weiteren Versuchen bei erhöhten Temperaturen wurde abgesehen.

Ansätze und Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind an vier Beispielen in Tabelle 10 im Anhang, Seite 83, aufgeführt (No 11 bis 14).

Die Ergebnisse stimmten im großen und ganzen mit denen der Reaktionen bei -78°C überein, wenn auch die Gewichtsanalyse bei so kleinen Mengen nicht mehr so aussagekräftig ist. Bortrichlorid verbindet sich auch unter den Bedingungen einer Reaktion im Bombenrohr mit $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$ im Verhältnis 1:1. Arbeitet man mit einem BCl_3 -Unterschuß, dann wird BCl_3 vollständig addiert; benutzt man einen BCl_3 -Überschuß, so reagiert das überschüssige BCl_3 nicht und kann nach der Reaktion abdestilliert werden.

Reaktion von $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$ mit H_2S im Bombenrohr.

Bei den vorangegangenen Versuchen, bei denen ein $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$ -Überschuß benutzt wurde, konnten nach dem Einschmelzen und Auftauen neben einer kristallinen Phase (Thiolborat) zwei flüssige Phasen beobachtet werden,

eine farblose leichtere und eine braune schwerere Phase (siehe die Bemerkungen 3 bis 5 zur Tabelle 10 im Anhang, Seite 85). Anscheinend rührte letztere vom $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$ her, doch wurde dieses Phänomen in einem gesonderten Experiment untersucht:

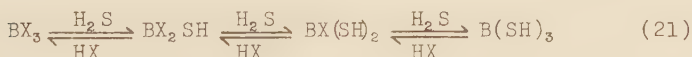
Etwas $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$ und das etwa dreifache Flüssigkeitsvolumen H_2S wurden nach den angegebenen Methoden in ein Bombenrohr eingeschmolzen.

Wie nach den geschilderten Beobachtungen zu erwarten war, waren nach dem Auftauen der Reaktanden im Bombenrohr zwei flüssige Phasen zu sehen; ebenfalls eine farblose leichtere, die andere schwerere Phase allerdings grünlich-gelb. Das Volumen der farblosen Flüssigkeit entsprach dem des einkondensierten H_2S . Das Fehlen eines Festkörpers im Bombenrohr bewies, daß die farbige schwerere flüssige Phase vom $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$ herrührte.

In einer ungeklärten Reaktion hat sich das Pulver $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$ unter dem Einfluß des hohen H_2S -Druckes in eine Flüssigkeit umgewandelt.

61 Reaktionen von BBr_3 mit flüssigem H_2S
System $\text{BBr}_3\text{-H}_2\text{S}$

Bortribromid ist viel reaktionsfreudiger als das BCl_3 . Das liegt im wesentlichen an der geringeren Fähigkeit des Broms zur Ausbildung von π -Bindungen. Dadurch ist die intramolekulare Absättigung des freien p_z -Orbitals am Bor schwächer, was eine erhöhte Lewis-Acidität zur Folge hat. Auch die Eliminierung von Bromid ist auf Grund der geringeren Bindungsstärke im Vergleich zum BCl_3 erleichtert. - Bei der Reaktion mit H_2S zeigt sich die erhöhte Reaktivität unter anderem darin, daß in der Gasphase das Substitutionsgleichgewicht



beim BBr_3 im Gegensatz zum BCl_3 leicht durch Erhöhung des H_2S -Druckes nach rechts zu verschieben ist. Durch Verflüssigen des Reaktionsgemisches und anschließendes Abziehen von H_2S und HX bei -78°C können die Folgeprodukte $(\text{BSX})_3$ und $(\text{BSSH})_3$ erhalten werden. Bei genügendem H_2S -Ueberschuß setzt sich das BBr_3 quantitativ um; beim BCl_3 werden unabhängig vom Verhältnis $\text{H}_2\text{S}:\text{BCl}_3$ nur minimale Mengen $(\text{BSCl})_3$ erhalten ¹³⁾.

Ueber die chemische Zusammensetzung einer Lösung von BBr_3 in H_2S bei -78°C finden sich in der Literatur keine Angaben. Da aus solchen Lösungen Thioloborate gewonnen werden und im Rahmen dieser Arbeit eventuell auch Thio-borate, ist eine Klärung dieser Frage von Interesse und soll auf ramanspektroskopischem Wege versucht werden.

611 Reaktionen von BBr_3 mit H_2S im Bombenrohr

Die Ramanspektren der möglichen Reaktionsprodukte BBr_2SH , $\text{BBr}(\text{SH})_2$, $\text{B}(\text{SH})_3$, $(\text{BSBr})_3$ und $(\text{BSSH})_3$ bei Raumtemperatur sind bekannt ^{14),15),16)}. Vom BBr_2SH und $\text{BBr}(\text{SH})_2$ wurden trotzdem eigene Ramanaufnahmen angefertigt, um das Vergleichsmaterial zu vervollständigen, insbesondere, da über die Intensitäten der einzelnen Banden dieser Verbindungen in der vorliegenden Veröffentlichung ¹⁴⁾ wenig ausgesagt ist. Außerdem konnte die Abhängigkeit der gebildeten Substitutionsprodukte vom Molverhältnis der Ausgangssubstanzen BBr_3 und H_2S im Bombenrohr etwas genauer untersucht werden, indem andere Molverhältnisse gewählt wurden, als Bouix et al. verwendet hatten ^{14),15)}. Desweiteren sind die Proben nach der ersten Messung jeweils für 24 h bei 50 bis 60°C getempert und anschließend erneut vermessen worden.

In Tabelle 4, Seite 54 bis 55, in der zweiten Spalte sind die Ramanfrequenzen der Reaktionsgemische $\text{BBr}_3/\text{H}_2\text{S}$ im Bombenrohr mit den Moverhältnissen $\text{BBr}_3 : \text{H}_2\text{S} = 1 : 1$ (a,b) und $1 : 2$ (c,d) vor (a,c) und nach dem Tempern (b,d) zu finden.

Eine Zuordnung der Banden zu den einzelnen Verbindungen ist in Tabelle 5, Seite 56, vorgenommen worden. In dieser Tabelle sind in der ersten Spalte jeweils einige für die Verbindungen charakteristische Banden, nämlich die intensivsten, aufgeführt. Diese der Literatur entnommenen Frequenzen sind bei jeder Verbindung nach fallender Intensität, beziehungsweise, wenn keine Intensitätsangaben vorlagen, nach steigender Frequenz geordnet. In den folgenden Spalten sind die gemessenen Absorptionen den einzelnen Verbindungen zugeordnet. In der letzten Spalte sind andere mögliche Zuordnungen angeführt.

In der Zuordnungs-Tabelle 5, Seite 56, kann man an den Intensitätsverhältnissen der Absorptionen vom BBr_2SH und $\text{BBr}(\text{SH})_2$ sehr schön erkennen, wie beim Verhältnis $\text{BBr}_3:\text{H}_2\text{S} = 1:2$ die Konzentration an BBr_2SH zugunsten des $\text{BBr}(\text{SH})_2$ geringer wird im Vergleich zur Probe mit $\text{BBr}_3:\text{H}_2\text{S} = 1:1$. (Vergleiche hierzu in der dritten Spalte die Intensitäten der BBr_2SH -Banden bei 163 und 706 cm^{-1} sowie der $\text{BBr}(\text{SH})_2$ -Banden bei 386 und 397 cm^{-1} .) Das BBr_3 , in der Probe mit dem Verhältnis $1:1$ (a,b) noch gut nachweisbar, ist in der $1:2$ -Probe (c,d) schon fast vollständig verbraucht; die Bande bei 279 cm^{-1} ist schwächer geworden, die bei 152 cm^{-1} ist verschwunden. $\text{B}(\text{SH})_3$ hat sich in keiner Probe gebildet.

Durch das Tempern bei $+50$ bis $+60^\circ\text{C}$ hat sich lediglich das Spektrum der $1:2$ -Probe (d) etwas verändert, indem ein paar schwache Absorptionen bei 200 , 248 und 437 cm^{-1} zusätzlich auftreten. Eine Zuordnung ist in diesem Falle schwierig. Alle drei Banden könnten vom $(\text{BSBr})_3$ herrühren. Die Bande bei 437 cm^{-1} kann aber ebenso gut der stärksten $\text{B}(\text{SH})_3$ -Absorption zugerechnet werden. Ob also unter dem Einfluß des erhöhten Drucks ein kleiner Teil $\text{BBr}(\text{SH})_2$ weiter zu $\text{B}(\text{SH})_3$ substituiert oder, was wahrscheinlicher ist, zum $(\text{BSBr})_3$ cyclisiert ist, geht nicht eindeutig aus den Spektren hervor.

612 Die gesättigte Lösung von BBr_3
 in flüssigem H_2S bei -78°C

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung einer BBr_3 -Lösung in H_2S bei -78°C wurde eine solche 1m Lösung hergestellt und ramanspektroskopisch vermessen.

Fortsetzung Tabelle 4

HBr_3	a	Bombenrohre			Lösung offen	BBr_2SH	$\text{BBr}(\text{SH})_2$	$\text{B}(\text{SH})_3$	$(\text{BSH})_3$	$(\text{BSBr})_3$	Cyclisie- rungspr.	$\text{H}_2\text{S}, \text{HBr}$
	707m 724w	705m 723w	708w 723vw	708w 723w 737vw	727vw 742vw	706m 721w	720 735					
806m			805vw	804vw	805vw		803 827	762 829		772w 806w		
846w	903m 927vw	903m 927vw	904w 927vw	903w 927w		902m 927w			926w	840w 906w		
					950vw 977vw		947 975			922w		1170
	2499s	2499s	2497w	2496m	1172w 1235w				1024w 1060w			
	2564s 2588m	2564s 2587m	2565m 2588s	2564s 2585vs	2573vs	2565s	2560	2558	2554s		2552m	2559 2570

a: $\text{BBr}_3/\text{H}_2\text{S} = 1:1$; b: dito, nach Tempern; c: $\text{BBr}_3/\text{H}_2\text{S} = 1:2$; d: dito, nach Tempern
Kleingedruckte Zahlen sind Literaturwerte.

Tabelle 5 Zuordnung der Ramanabsorptionen
im System $\text{BBr}_3\text{-H}_2\text{S}$

Literatur- werte		Lösung offen	Bombenrohre a, b c d			Fest- körper	andere mögliche Zuordn.
31)	BBr_3 280s	277m	279vs	279m	279m	279w	
	152m	-	152m	-	-	-	
15)	BBr_2SH 338vs	340w	339vs	339vs	339vs	-	
	160s	-	163vs	163m	163s	-	
	183s	-	185s	185m	185s	-	
	705m	-	706m	708w	708w	-	
	902m	-	903m	904w	903w	-	
14)	$\text{BBr}(\text{SH})_2$ 385s	387vs	386m	386s	385vs		$(\text{BSBr})_3, f$
	189	193vw	-	-	-		
	198	204vw	-	-	-		$(\text{BSBr})_3, f$
	395	398s	397w	397m	396m	-	$(\text{BSBr})_3, fl$
	720	727vw				-	BBr_2SH
	735	742vw	-	-	737vw	-	
	803	805vw	-	-	805vw	-	
	947	950vw	-	-	-	-	
	975	977vw	-	-	-	-	
14)	$\text{B}(\text{SH})_3$ 438s	-	-	-	(437vw)		$(\text{BSBr})_3, f$
	216m	-	-	-	-	-	
16)	$(\text{BSSH})_3$ 304s	-	-	-	-	-	
	233m	-	-	-	-	233vw	
16)	$(\text{BSBr})_3$ 204vs		-	-	200w	200vs	$\text{BBr}(\text{SH})_2$
	197s						
	438s	-	-	-	437vw	437m	$\text{B}(\text{SH})_3$
	257m	-	-	-	-	258s	
	388m					387vw	$\text{BBr}(\text{SH})_2$
	247w	-	-	-	248vw	247w	

a = b: $\text{BBr}_3/\text{H}_2\text{S} = 1:1$; c: $\text{BBr}_3/\text{H}_2\text{S} = 1:2$; d: dito, nach
Tempern; f = fest; fl = flüssig

Die Frequenzwerte sind in Tabelle 4, Seite 54 und 55, in der dritten Spalte vollständig aufgeführt; eine Zuordnung zu den möglichen Verbindungen ist in Tabelle 5, Seite 56, in der zweiten Spalte zu finden.

Es findet sich kein Hinweis auf die Bildung eines Addukts $\text{BBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ wie beim BCl_3 (vergleiche Kapitel 513). Weitaus überwiegend liegt das disubstituierte Produkt $\text{BBr}(\text{SH})_2$ vor. Unverändertes BBr_3 , aber auch die monosubstituierte Verbindung BBr_2SH sind nur noch durch das schwache Auftreten der jeweils stärksten Bande bei 277 cm^{-1} beziehungsweise 340 cm^{-1} nachzuweisen. Die trisubstituierte Verbindung $\text{B}(\text{SH})_3$ ist nicht nachweisbar.

Im Gegensatz zum BCl_3 findet also beim BBr_3 die Substitution von Br durch SH schon bei tiefen Temperaturen statt, was als weiterer Hinweis für die erhöhte Reaktivität des BBr_3 gelten mag. - Daß aus verdünnten Lösungen von BBr_3 in H_2S von -78°C bei Anwesenheit der Base NR_4SH das Thiolo-borat $\text{NR}_4 [\text{BBr}_3\text{SH}]$ ausfällt, in diesem Falle also keine Substitution stattfindet, zeigt, daß die Thiohydrolyse durch die Base verhindert wird. Durch Addition von SH^- wird die Lewissäure BBr_3 als $[\text{BBr}_3\text{SH}]^-$ stabilisiert. Dieses Anion neigt, im Gegensatz zum Addukt $\text{BBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$, offensichtlich nicht mehr zur Eliminierung von HBr ; jedenfalls nicht unter den Bedingungen, wie sie von Cotton und Waddington ⁴⁾ angewendet worden sind.

613 Cyclisierung von $\text{BBr}(\text{SH})_2$

Die Verbindung $\text{BBr}(\text{SH})_2$ kann in zwei verschiedenen Reaktionen cyclisieren:



Die Tatsache, daß in einer gesättigten BBr_3 -Lösung in H_2S bei -78°C ziemlich einheitlich $\text{BBr}(\text{SH})_2$ vorliegt, eröffnet die Möglichkeit, festzustellen, nach welcher der angegebenen Reaktionen $\text{BBr}(\text{SH})_2$ polymerisiert, beziehungsweise, ob beide Reaktionen nebeneinander ablaufen.

Dazu wurde in einem Reaktionskölbchen eine etwa 1m Lösung von BBr_3 in H_2S hergestellt. Unter ständigem Rühren wurden vorsichtig bei -78°C die flüchtigen Bestandteile abgezogen. Sie enthielten neben dem H_2S etwa 2 mol HBr pro mol BBr_3 , wie die gravimetrische Analyse ergab. Der gebildete weiße Festkörper wurde auf Raumtemperatur erwärmt und nochmals abgepumpt. Vom Endprodukt wurde ein Ramanspektrum aufgenommen.

Das Ramanspektrum des Cyclisierungsproduktes ist in Tabelle 4, Seite 54 bis 55, in der sechsten Spalte gegeben. Eine Zuordnung ist in Tabelle 5, Seite 56, in der vierten Spalte vorgenommen.

Keine der Hauptfrequenzen des $(\text{BSSH})_3$ ist im Spektrum zu finden; dagegen sind alle stärkeren Banden des $(\text{BSBr})_3$ vorhanden. Auch die Intensitätsverhältnisse stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Demnach cyclisiert $\text{BBr}(\text{SH})_2$ unter H_2S -Abspaltung nach Gleichung (22) zum $(\text{BSBr})_3$.

Hiermit ist gleichzeitig eine neue, sehr einfache Methode zur Darstellung des Tribromborsulfols gegeben.

62 Reaktionen von BBr_3 in flüssigem H_2S
bei Anwesenheit der Base NR_4SH
System $\text{BBr}_3\text{-H}_2\text{S-NR}_4\text{SH}$

Zunächst wurden die Reaktionen zur Bildung von Tribromothioloboraten aus einer verdünnten NR_4SH -Lösung in H_2S bei -78°C nachvollzogen ⁴⁾).

Durch Verwendung einer Suspension der Komponenten in H_2S und durch Erhöhung beziehungsweise Variierung des Baseanteils im Verhältnis zum BBr_3 wurde versucht, eine Thiohydrolyse herbeizuführen.

Bombenrohrreaktionen erschienen auf Grund der Ergebnisse der ramanspektroskopischen Untersuchungen nicht sinnvoll; die chemische Zusammensetzung von $\text{BBr}_3/\text{H}_2\text{S}$ -Gemischen im Bombenrohr bietet keinerlei Vorteile für die Bildung von Thioboraten gegenüber einer offenen Lösung von BBr_3 in H_2S .

621 Reaktion von BBr_3 mit einer Lösung
von NR_4SH in H_2S bei -78°C .

Die Darstellung der Tribromothioloborate $\text{NR}_4[\text{BBr}_3\text{SH}]$ erfolgte nach den Angaben von Cotton und Waddington ⁴⁾ durch Reaktion von BBr_3 mit NR_4SH , gelöst in H_2S bei -78°C .

Im Prinzip wurde so gearbeitet, wie in Kapitel 521 beschrieben ist. Es kamen äquimolare Mengen BBr_3 und NR_4SH zum Einsatz.

Ansätze und Ergebnisse sind exemplarisch an zwei Beispielen in Tabelle 11 im Anhang, Seite 84, unter No 1 und 2 aufgeführt.

Die Bildung der Thioborate erfolgte ohne Schwierigkeiten; sie bestätigt, daß durch Anlagerung von SH^- -Ionen

die Thiohydrolyse von BBr_3 in stark verdünnten H_2S -Lösungen verhindert wird.

622 Reaktion von BBr_3 mit einer Suspension
von NR_4SH in H_2S bei -78°C .

Das in Kapitel 522 Gesagte gilt auch für das BBr_3 . Auf die Verwendung eines Ueberschusses von BBr_3 konnte allerdings verzichtet werden, da dieses, wie berichtet, mit dem H_2S reagiert und unter diesen Bedingungen wahrscheinlich $(\text{BSBr})_3$ bilden würde.

Ansätze und Ergebnisse sind an einigen Beispielen in Tabelle 11 im Anhang, Seite 84, aufgeführt unter No 3 bis 6.

Auch unter diesen Bedingungen, der Verwendung höchster Konzentrationen und Variation des Molverhältnisses der Reaktanden, konnte keine Thiohydrolyse festgestellt werden. In allen Fällen lag, wie die Gewichtsanalyse ergab, nach dem Abziehen des Lösungsmittels das Thioloaborat $\text{N}(\text{CH}_3)_4 [\text{BBr}_3\text{SH}]$ vor, entweder rein (No 3) oder im Gemisch mit $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$ (No 4 bis 6).

7

VERSUCHE MIT TRIS(AETHYLTHIO)BORAN

71

Reaktionen von $B(SC_2H_5)_3$ in flüssigem H_2S
System $B(SC_2H_5)_3-H_2S$

711

Lösungsversuche von $B(SC_2H_5)_3$ in H_2S bei $-78^\circ C$.

Um das Verhalten von $B(SC_2H_5)_3$ in flüssigem H_2S zu prüfen, wurden zunächst Lösungsversuche bei $-78^\circ C$ unternommen und zwar durch Mischen von $B(SC_2H_5)_3$ und H_2S in verschiedenen Verhältnissen zueinander.

Dazu wurde H_2S in ein Reaktionskölbchen destilliert, auf $-197^\circ C$ gekühlt und wenig $B(SC_2H_5)_3$ aufkondensiert, anschließend bei $-78^\circ C$ aufgetaut und gerührt. Nachdem festgestellt worden war, ob eine Suspension, zwei flüssige Phasen oder eine Lösung vorlagen, konnte bei $-197^\circ C$ weiteres $B(SC_2H_5)_3$ aufkondensiert werden, wieder geprüft werden und so weiter. Es wurde bis zu einem Molverhältnis $B(SC_2H_5)_3 : H_2S = 1:10$ getestet, entsprechend einer 3m Lösung.

In allen Fällen bildete sich eine wasserklare homogene Lösung, das heißt mindestens bis zu einer Konzentration von 3m ist $B(SC_2H_5)_3$ in H_2S löslich.

712

Stufenweise Destillation einer $B(SC_2H_5)_3$ -
Lösung in H_2S bei $-78^\circ C$ und Raumtemperatur.

Durch schrittweises Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile einer $B(SC_2H_5)_3$ -Lösung in H_2S , erst bei $-78^\circ C$, dann bei Raumtemperatur, konnten wertvolle Aufschlüsse über die Zusammensetzung dieser Lösung gewonnen werden.

Bei -78°C wurden aus einer etwa 0,5m $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ -Lösung (930 mg Thioester in 9 ml H_2S) im 50ml- Destillationskölbchen unter Rühren vorsichtig das H_2S und eventuelle leichtflüchtige Reaktionsprodukte in ein auf -197°C gekühltes graduiertes Schlenkrohr destilliert. Die Lösung wurde dabei ständig beobachtet. Sobald die Flüssigkeit zu sieden aufhörte, wurde die Destillation unterbrochen.

Das Flüssigkeitsvolumen in dem auf -78°C erwärmten Schlenkrohr betrug 9 ml, entsprechend der eingesetzten Menge H_2S . Es war kein Bor darin nachzuweisen.

Auf Raumtemperatur wurde das Destillationskölbchen langsam erwärmt und der Rest, eine farblose Flüssigkeit, in ein Bombenrohr destilliert. Nach Beendigung der Destillation wurde das Bombenrohr abgeschmolzen und von dem darin befindlichen Destillat ein Ramanspektrum angefertigt.

Das Ramanspektrum des Destillats im Bombenrohr war identisch mit dem des reinen $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$. Das Restgewicht im Destillationskölbchen betrug 7 mg, das sind 0,8% der Masse des eingesetzten $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$.

Aus obigen Befunden können folgende zwei Schlüsse gezogen werden:

a. Sehr wahrscheinlich hat sich bei -78°C kein Addukt $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ gebildet, auch nicht, als die Reaktanden gegen Ende der Destillation bei -78°C zeitweilig in einem Verhältnis von 1:1 vorlagen. Denn, wenn das Addukt schon nicht, wie anzunehmen wäre, bei -78°C ein Festkörper ist, so ist es auf keinen Fall leichter flüchtig als $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ selbst. Da die Destillation bei -78°C sofort nach Aufhören des Siedens der Flüssigkeit im Destillationskölbchen gestoppt worden ist, müßte das Addukt, sofern es sich gebildet hätte, im Kölbchen verblieben sein und bei der anschließenden Destillation bei Raumtemperatur

ins Bombenrohr gelangt sein. Denn es blieb ja nach dieser Destillation kein Rückstand im Destillationskölbchen. Im Bombenrohr konnte ramanspektroskopisch nur $B(SC_2H_5)_3$, aber keine Spur von H_2S nachgewiesen werden.

b. Es sind keine Substitutionsprodukte entstanden, weder flüssige noch Festkörper. Erstere hätten entweder im abdestillierten H_2S als Borat oder im Bombenrohr ramanspektroskopisch nachgewiesen werden können. Letztere hätten als Rückstand im Destillationskölbchen verbleiben sollen. Die gefundenen 7 mg können vernachlässigt werden; es handelt sich dabei wahrscheinlich um durch unerwünschte Hydrolyse entstandene Borsäure.

Es liegt also in einer Lösung von $B(SC_2H_5)_3$ in H_2S bei $-78^\circ C$ der Thioborsäureester in unveränderter Form vor.

713 Reaktion von $B(SC_2H_5)_3$ mit
 H_2S im Bombenrohr.

Ob es unter erhöhtem H_2S -Druck bei Raumtemperatur zu einer Thiohydrolyse des Tris(äthylthio)borans kommt, wurde in Bombenrohrreaktionen mit Hilfe der Raman-spektroskopie getestet.

In das Bombenrohr wurden nacheinander die berechneten Mengen $B(SC_2H_5)_3$ und H_2S bei $-197^\circ C$ eindestilliert. Anschließend wurde unter Hochvacuum abgeschmolzen, auftauen gelassen und frühestens nach Ablauf von 24 h ramanspektroskopisch vermessen.

Es wurden Molverhältnisse von $B(SR)_3:H_2S = 1:2$ und $1:12$ verwendet. Letzteres entspricht einer etwa 2m Lösung.

Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 9, Seite 64, abgebildet. Die Frequenzwerte sind in Tabelle 6, Seite 65, vollständig aufgeführt.

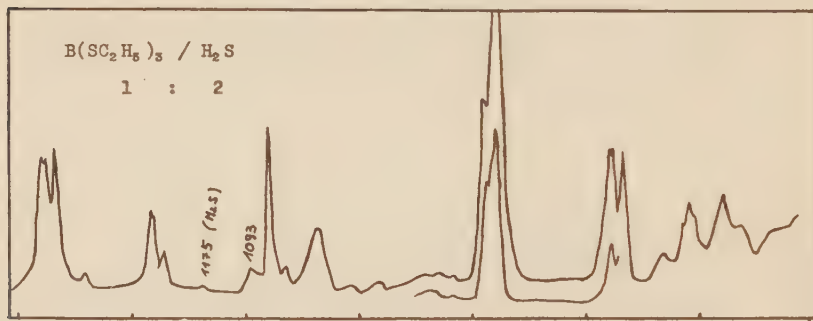
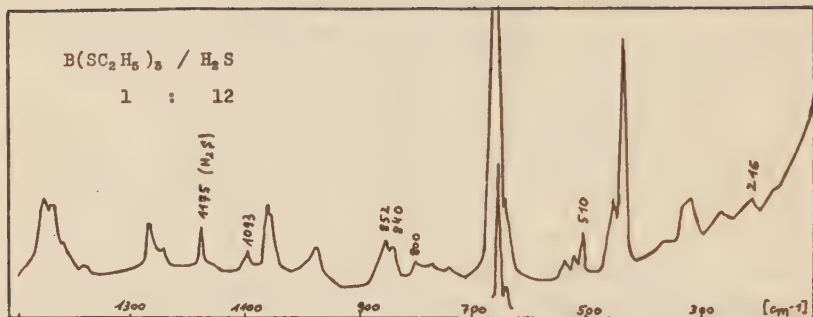


Abbildung 9

Ramanspektren im System $B(SC_2H_5)_3/H_2S$

Tabelle 6 Ramanspektren im System $B(SC_2H_5)_3-H_2S$

$B(SC_2H_5)_3$		$B(SC_2H_5)_3 / H_2S$ 1 : 2 1 : 12		H_2S
179 w	182 w	180 sh, w	180 sh, w	
			216 w	
257 w	262 w	260 w	263 vw	
317 w	317 w	320 w	322 w	
363 w	367 w	362 w	358 vw	
433 sh, w	438 sh, w	436 m	438 s	
460 m	455 m	454 m	457 m	
460 m	467 m			
			510 w	
			524 w	
			540 w	
			642 sh, m	
659 vs	662 s	660 vs	658 vs	
664 vs	672 s	670 sh, vs		
			740 vw	
758 vs		760 vw	762 vw	
773 w	765 vw	775 vw		
815 vw			800 vw	
			840 w	
867 vw		865 vw	852 w	
914 w	917 vw	917 vw		
973 m	973 w	975 m	974 w	
1028 w	1028 vw	1029 vw		
1058 m	1057 m	1057 s	1058 m	
		1093 vw	1093 w	
		1175 vw	1175 m	1170 w
1235 m	1243 w	1244 w	1243 w	
1263 m	1263 w	1266 m	1270 m	
1375 w	1378 vw	1377 vw	1380 vw	
1430 s	1432 m	1434 m	1438 m	
1452 s	1454 m	1454 m	1452 m	
		2575 vs	2580 vs	2570 vs
	2732 s	2733 s	2733 w	
	2849 vs	2850 s	2855 w	
	2872 vs	2872 vs	2872 vs	
	2928 vs	2928 vs	2927 vs	
	2965 s	2967 vs	2965 s	

Kleingedruckte Zahlen sind Literaturwerte ²⁶⁾

Fast alle Banden des $B(SC_2H_5)_3$ und des H_2S finden sich in den Lösungsspektren wieder. Daneben tauchen bei der verdünnten 1:12-Lösung noch zusätzlich einige durchweg schwache Banden bei 216, 510, 524, 540, 840 und 1093 cm^{-1} auf. In der 1:2-Mischung ist praktisch nur die schwach ausgeprägte Schulter bei 1093 cm^{-1} nicht dem $B(SC_2H_5)_3$ zuzuordnen; ansonsten ist dieses Spektrum, wenn man von einigen ganz normalen Intensitäts- und Frequenzverschiebungen absieht, identisch mit dem des Thioesters und des Schwefelwasserstoffs.

Es kann also angenommen werden, daß $B(SC_2H_5)_3$ auch im Bombenrohr bei Raumtemperatur mit H_2S nicht, beziehungsweise bei Verwendung eines großen H_2S -Ueberschusses nur in geringem Maße reagiert.

72 Reaktion von $B(SC_2H_5)_3$ in flüssigem
 H_2S bei Anwesenheit von $N(CH_3)_4SH$.
 System $B(SC_2H_5)_3-H_2S-N(CH_3)_4SH$

721 Darstellung der Thioborate

Um das chemische Verhalten des $B(SC_2H_5)_3$ gegenüber flüssigem H_2S in alkalischem Medium von NR_4SH zu untersuchen, wurde folgendermaßen vorgegangen:

In ein 50ml-Reaktionskölbchen mit Rührer wurde die Base $N(CH_3)_4SH$ eingewogen. Nach Anschluß an das Vacuumnetz wurden nacheinander bei $-197^\circ C$ die berechneten Mengen $B(SC_2H_5)_3$ und H_2S aufkondensiert. Dann wurde bei $-78^\circ C$ aufgetaut und die Reaktion unter Rühren eine bestimmte Zeit lang ablaufen gelassen.

In allen Fällen hatte sich nach dem Auftauen eine, allerdings leicht trübe Lösung gebildet; das $N(CH_3)_4SH$ allein hätte sich in den vorliegenden Mengen nicht aufgelöst.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde bei $-78^{\circ}C$ vorsichtig das H_2S abdestilliert. Sobald der in den meisten Fällen weiße beziehungsweise weißliche Festkörper vorlag und keine Flüssigkeit mehr zu sehen war, wurde auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Noch etwa 10 min mußte evacuiert werden, bis sich, nach Abtrennen vom Pumpstand, kein Restdruck von H_2S beziehungsweise C_2H_5SH mehr aufbaute. Dann wurde mit trockenem Stickstoff belüftet und gewogen (1. Wägung).

Aus den Versuchen zur Handhabung des $B(SC_2H_5)_3$ in Kapitel 444 ist ersichtlich, daß unter diesen Bedingungen eventuell vorliegendes unverändertes $B(SC_2H_5)_3$ noch nicht abdestilliert sein kann. Dieses wurde also anschließend durch etwa 12- bis 24-stündiges Abpumpen unter Hochvacuum bis zur Gewichtskonstanz entfernt (2. und 3. Wägung).

Die Ansätze, die zu auswertbaren Ergebnissen geführt hatten, sind in Tabelle 12, Seite 86, gegeben; dort sind des weiteren in den Spalten 4 und 5 die Ergebnisse der Gewichts- und der chemischen Analyse sowie einige Schmelzbeziehungsweise Zersetzungstemperaturen aufgeführt.

722 Eigenschaften der erhaltenen Produkte

Es wurden weißliche sehr hygroskopische Pulver von ekelhaftem Geruch erhalten. An der Luft verfärbten sie sich durch Hydrolyse über Gelb nach Rotbraun. Mit Wasser reagierten sie heftig unter Zischen.

Beim langsamen Erwärmen im stickstoffgespülten Bombenrohr schmolzen die Pulver unter Zersetzung bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 130 und $180^{\circ}C$.

Die Ramanspektren zeigten durchweg starke Fluoreszenz, sodaß lediglich einige schwache Banden zwischen 2900 und 3200 cm^{-1} registriert werden konnten.

723 Auswertung der Analysen

Aus den Analysenergebnissen ist klar ersichtlich, daß in allen untersuchten Fällen eine Thiohydrolyse stattgefunden hat. Zur Begründung dieser Tatsache und um gezielte Aussagen über die erhaltenen Thioborate machen zu können, muß im folgenden detaillierter auf die Auswertung der Analysen eingegangen werden.

7231 Gewichtsanalyse

Der Massenzuwachs der Probe gegenüber dem eingesetzten $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$, der vom $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ beziehungsweise dessen Reaktionsprodukt mit H_2S und SH^- herrührt, kann als Maßstab dafür angesehen werden, ob und wie vollständig eine Thiohydrolyse stattgefunden hat. Dazu wurde der Massenzuwachs zweckmäßigerweise auf die Masse des umgesetzten $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ bezogen. Wieviel vom eingesetzten Thioester tatsächlich reagiert hatte, wurde den Ergebnissen der chemischen B-Analyse entnommen. Der so definierte relative Massenzuwachs kann zwischen 100%, wenn das Anlagerungsprodukt entstanden ist, also keine Thiohydrolyse stattgefunden hat, und etwa 22%, bei vollständiger Thiohydrolyse zu NR_4BS_2 , liegen.

Berechnung für die Bildung von NR_4BS_2 aus NR_4SH und $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$: $M_{\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3} = 192$; $M_{\text{BS}_2^-} = 75$;

$M_{\text{SH}^-} = 33$;

relativer Massenzuwachs = $\frac{75 - 33}{192} \cdot 100 = 22\%$

Die Masse an umgesetztem $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ sowie absoluter und relativer Massenzuwachs sind in Tabelle 12, Seite 86, im Anhang, 7. bis 9. Spalte, zu finden.

7232 Chemische Analyse

Die in Tabelle 12 aufgeführten Schwefelwerte bedürfen einer Korrektur: Auf Grund der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit sind die Produkte bei der Einwaage zur CHN- und S-Analyse teilweise hydrolysiert. Daraus erklärt sich, daß die Summe der prozentualen Analysenwerte nicht 100% beträgt, sondern zwischen 86 und 93% liegt. Es kann davon ausgegangen werden, daß die fehlenden 7 bis 14% auf die Oxid- beziehungsweise Hydroxidionen fallen, welche bei der Hydrolysereaktion äquivalente Mengen Sulfid- beziehungsweise Hydrogensulfid ersetzt haben. Zur Korrektur der S-Werte wurde also die Molzahl Oxid ($\approx$ Molzahl Hydroxid) berechnet und zur analytisch ermittelten Anzahl Mole Schwefel addiert *.

Als weiteres Maß neben dem relativen Massenzuwachs ist für den Grad der Thiohydrolyse auch ein Molverhältnis $B : SC_2H_5$ eingeführt worden: Unter der Voraussetzung, daß der Stickstoff unverändert als $[N(CH_3)_4]^+$ vorliegt, kann gesagt werden, daß der über das Verhältnis $C : N = 4 : 1$ hinausgehende Anteil Kohlenstoff von SC_2H_5 -Gruppen stammt. Dieser Anteil, bezogen auf $B = 1$, ist halbiert unter SC_2H_5 in Tabelle 7, Seite 70 angegeben. Das Verhältnis $B : SC_2H_5$ kann zwischen 1:3, wenn keine Thiohydrolyse stattgefunden hat, und 1:0 bei vollständiger Thiohydrolyse, liegen.

7233 Schlußfolgerungen

Die nach vorstehenden Ausführungen korrigierten Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 7, Seite 70, zusammengefaßt. In Tabelle 8, Seite 71, sind die wichtigs-

* Genau genommen müßte berücksichtigt werden, daß das Produkt bei der Hydrolyse ja auch leichter wird. Der Fehler, der durch diese Nichtberücksichtigung gemacht wird, ist allerdings klein im Vergleich zum Fehler der Analyse selbst.

Tabelle 7 Ergebnisse der Gewichts- und
chemischen Analyse

einge- setzt N:B	Gewichts- zuwachs	Molverhältnisse					
		N	C	SC ₂ H ₅ *	H	S	B
a							
1:1	43%	1	5,3		16	3,9	0,93
		1,1	5,7	0,65	17	4,2	1
b							
1:1	39%	1	5,0		14	3,2	1,02
		0,98	4,9	0,5	14	3,1	1
c							
1:1,3	24%	1	4,7		14	3,9	1,3
		0,8	3,6	0,2	11	3,0	1
d							
1:3	52%	1	4,3		14	4,8	1,6
		0,6	2,7	0,15	9	3,0	1
e							
1:3	28%	1	5,8		18	5,6	1,8
		0,6	3,2	0,4	10	3,1	1
f							
1:8	53%	1	6,5		20	6,6	2,0
		0,5	3,3	0,65	10	3,3	1

$$*SC_2H_5 = \frac{C - 4N}{2}, \text{bezogen auf } B=1$$

	entspr. Verb.der sauren Sulfanol.	mögl.Anionen der basischen Sulfanolyse	Molverhältnisse			relativer Massen- zuwachs
			N:B	B:S	B:SC ₂ H ₅	
1	BX ₃	[B(SR) ₃ SH] ⁻	1:1	1:4	1:3	100%
2	BX ₂ SH	[B(SR) ₂ (SH) ₂] ⁻	1:1	1:4	1:2	85%
3	BX(SH) ₂	[B(SR)(SH) ₃] ⁻	1:1	1:4	1:1	71%
4	B(SH) ₃	[B(SH) ₄] ⁻	1:1	1:4	1:0	57%
5	(BSX) ₃	[B ₃ S ₃ (SR) ₃ (SH) ₃] ³⁻	1:1	1:3	1:1	} 53%
	=	[B ₃ S ₃ (SR) ₃ (SH) ₂] ²⁻	1:1,5	1:2,7	1:1	
	B ₃ S ₃ X ₃	[B ₃ S ₃ (SR) ₃ SH] ⁻	1:3	1:2,3	1:1	
6	(BSSH) ₃	[B ₃ S ₃ (SH) ₆] ³⁻	1:1	1:3	1:0	} 40%
	=	[B ₃ S ₃ (SH) ₅] ²⁻	1:1,5	1:2,7	1:0	
	B ₃ S ₃ (SH) ₃					
		[B ₃ S ₃ (SH) ₄] ⁻	1:3	1:2,3	1:0	
7	-	B ₃ S ₆ ³⁻ = BS ₂ ⁻	1:1	1:2	1:0	22%
8	B ₂ S ₃	B ₂ S ₃		1:1,5	1:0	30%

Tabelle 8

Die wichtigsten denkbaren Thiohydrolyseprodukte

ten denkbaren Thiohydrolyseprodukte mit den dazugehörigen Werten für die verschiedenen Molverhältnisse und dem relativen Massenzuwachs den Analysenergebnissen gegenübergestellt.

Wenn auch keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden konnten und nur eine geringe Anzahl von analysierten Proben vorlag, so können doch folgende bestimmte Aussagen gemacht werden:

a. Bei Verwendung äquimolarer Mengen Base und Thioester beziehungsweise bei geringem Ueberschuß an Thioester war das Endgewicht bereits nach der ersten Wägung erreicht, wie aus Tabelle 12 im Anhang, Seite 86, Probe a bis c, zu ersehen ist. Bei einem größeren $B(SC_2H_5)_3$ -Ueberschuß war dieses erst nach 12- bis 24-stündigem Evacuieren unter Hochvacuum der Fall. In diesem Falle befand sich bei der ersten Wägung noch nicht umgesetztes $B(SC_2H_5)_3$ im Reaktionskölbchen, welches erst durch langandauernde Hochvacuumdestillation entfernt werden konnte (siehe Kapitel 721). - Dieser Befund wurde durch die chemische Analyse bestätigt, denn nur bis zu einem Verhältnis $N:B = 1:2$ wurde Thioester umgesetzt (siehe Tabelle 7, Seite 70, Proben d bis f).

b. Die Gewichtsanalyse ergab für die untersuchten Produkte einen relativen Massenzuwachs zwischen 24 und 53% (siehe Tabelle 7, zweite Spalte). Das beweist, daß in allen Fällen eine Thiohydrolyse stattgefunden hat. Auf ein Boratom kam nur höchstens eine SC_2H_5 -Gruppe, entsprechend einem Massenzuwachs von 53%. - Diese Aussage wurde durch die chemische Analyse bestätigt. Die $C:N$ -Verhältnisse überschreiten den Wert 4:1 des Kations $[N(CH_3)_4]^+$ nur wenig; die daraus ermittelten $B:SC_2H_5$ -Verhältnisse liegen zwischen 1:0,15 und 1:0,65, also innerhalb des gewichtsanalytisch ermittelten Bereichs von 0 bis 1 mol SC_2H_5 pro mol Bor. - Mit einigem Vorbehalt kann aus Tabelle 7 entnommen werden, daß mit steigendem

Massenzuwachs, wie zu erwarten, auch das $B : SC_2H_5$ -Verhältnis anwächst.

c. Die B:S-Verhältnisse liegen bis auf eine Ausnahme um etwa 1:3; ohne Thiohydrolyse müßte ein Verhältnis von B:S = 1:4 vorliegen.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über das Verhalten der Borhalogenide und des Tris(äthylthio)-borans in flüssigem H_2S , mit und ohne Base NR_4SH , im offenen System bei tiefen Temperaturen und im geschlossenen System bei Raumtemperatur sind in der folgenden Tabelle 9, Seite 75, gegeben. - Die wenigen aus der Literatur entnommenen, durch diese Arbeit teilweise erhärteten und erweiterten Fakten über die Bildung der Thioborate bei -78°C sowie über die Substitutionsreaktionen des BCl_3 und BBr_3 im Bombenrohr sind ebenfalls angeführt. Der Vollständigkeit halber wurde in der Tabelle auch das BF_3 berücksichtigt.

In Tabelle 9 sind die jeweils hauptsächlich vorliegenden Produkte, die unter den entsprechenden Versuchsbedingungen entstanden sind, angegeben.

Aus der Tabelle werden zwei Tendenzen deutlich, die bereits bei anderen Reaktionen der Borhalogenide beobachtet worden sind. In der Reihe BF_3 , BCl_3 , BBr_3 nimmt die Fähigkeit zur Addition des H_2S und zur anschließenden Eliminierung von HX zu.

So liegen das BF_3 bei -78°C unverändert vor, das BCl_3 als Addukt mit H_2S und das BBr_3 bereits in Form der Substitutionsprodukte. Im geschlossenen System bei Raumtemperatur findet auch beim BCl_3 eine Substitution statt, allerdings nur die erste Stufe zum BCl_2SH . Aus dem BBr_3 konnten unter diesen Reaktionsbedingungen je nach Wahl der Molverhältnisse alle drei Substitutionsprodukte beziehungsweise deren Folgeprodukte erhalten werden.

Die erleichterte Eliminierung der größeren Halogenide ist sowohl auf Grund der bereits erwähnten schwächeren Bindungsstärke als auch auf Grund des erhöhten Raumbedarfs verständlich. Der erhöhte Raumbedarf der

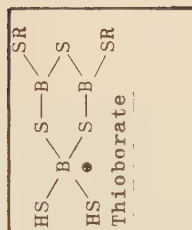
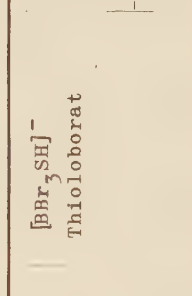
Tabelle 9

Hauptsächliche Reaktionsprodukte der untersuchten Systeme

System $BX_3 - H_2S$

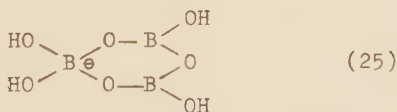
Reaktionsbedingungen	BF_3	BCl_3	BBr_3	$B(SC_2H_5)_3$
$-78^\circ C$ offenes System	BF_3	$BCl_3 \cdot H_2S$ Addukt	$BBr_3(SH)_2$ $\rightleftharpoons$ $B_3S_3Br_3$	$B(SC_2H_5)_3$
$-30^\circ C$ offenes System		BCl_3		
$+20^\circ C$ geschlossenes System (Bombenrohr)		$BCl_2SH \rightleftharpoons BCl_3$	$B(SH)_3 \rightleftharpoons BBr(SH)_2$ $BBr_2SH \rightleftharpoons BBr_3$	$B(SC_2H_5)_3$

System $BX_3 - NR_4 - H_2S$

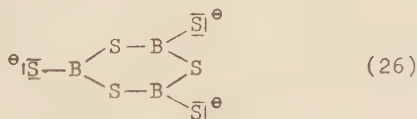
$-78^\circ C$ offenes System	$[BCl_3SH]^-$ Thioloborat	$[BBr_3SH]^-$ Thioloborat	
$+20^\circ C$ Bombenrohr	$[BCl_3SH]^-$ Thioloborat		

Ein synchroner Ablauf ist auf Grund der festgestellten erschweren Anlagerung und erleichterten Eliminierung wahrscheinlich. Die Base SH^- hat zwei Funktionen: Erstens wirkt sie, wie aus der obigen Gleichung hervorgeht, katalytisch bei der Thiohydrolyse. Zweitens aber wird sie in Folgereaktionen dann doch durch Salzbildung verbraucht. Denn die Thiohydrolyseprodukte sind saurer als $\text{B}(\text{SR})_3$, weil der -I-Effekt des R wegfällt und SH kleiner als SR ist. Die Thiohydrolyseprodukte können also die Base binden, offensichtlich so gut, daß, wenn alles NR_4SH verbraucht ist, keine weitere $\text{B}(\text{SR})_3$ -Thiohydrolyse mehr stattfindet. So ist es zu erklären, daß bei Verwendung eines größeren Ueberschusses an $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ gegenüber $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SH}$ nach Abpumpen des H_2S und RSH auch noch nicht umgesetztes $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ abdestilliert werden konnte (siehe Seite 72, Aussage a).

In der Bor-Schwefel-Chemie ist die Ausbildung von 6-Ringen mit je drei B- und S-Atomen im Ring stärker ausgeprägt als bei den B-O-Verbindungen. So liegt die Thioborsäure als cyclisches Trimeres vor ³⁶⁾³⁷⁾, während die Ortho-Borsäure bekanntermaßen als Monomeres vorliegt. Lediglich bei den Salzen, den Boraten, werden 6-Ringe formuliert, zum Beispiel:



Ganz analog werden auch die bekannten Alkalithioborate als 6-Ringe formuliert ³⁸⁾:



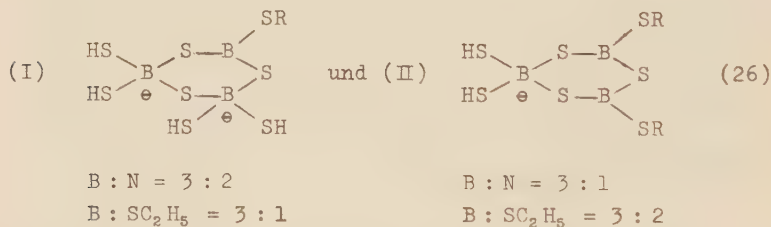
zum Beispiel NaBS_2 . Es ist also naheliegend, auch für

die durch Thiohydrolyse erhaltenen Thioborate solche Ringstrukturen zu erwarten.

Die Analysenergebnisse ließen folgende eindeutige Aussagen zu (siehe Kapitel 7233):

- a. Bis zu einem Molverhältnis $B:N = 2:1$ reagiert das $B(SC_2H_5)_3$ unter Bildung von Thioboraten. Ueber dieses Verhältnis hinausgehendes $B(SC_2H_5)_3$ reagiert nicht und kann anschließend abdestilliert werden.
- b. In den erhaltenen Produkten liegen die $B : SC_2H_5$ -Verhältnisse zwischen $1 : 0,15$ und $1 : 0,65$, also es entfallen auf 3 Mole Bor je nach Ansatz 1 bis 2 Mole SC_2H_5 statt 9, wenn keine Thiohydrolyse stattgefunden hätte.

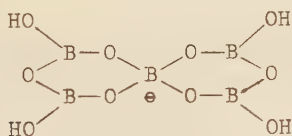
Mit diesen Aussagen sind folgende denkbaren Strukturformeln I und II für teilalkylierte Thioborate am besten in Einklang zu bringen:



Einige Proben stimmen gut mit Formel I überein. Andere deuten auf ein Gemisch von I und II. Formel II alleine kann nicht vorliegen, da das Verhältnis $B:N = 2:1$ nach Aussage a nicht überschritten wird.

Die an sich möglichen höherkondensierten Ringsysteme, wie sie bei den bekannten Polyboraten zu finden sind, zum Beispiel Pentathioborate mit einem $B:N$ -Verhältnis von $5:1$ haben sich anscheinend nicht gebildet. Denn trotz Verwendung von bis zu 8-fachem $B(SC_2H_5)_3$ -Überschuß wurde maximal ein $B:N$ -Verhältnis von $2:1$ registriert. Dieser

Befund kann damit erklärt werden, daß die endocyclischen B-S-Bindungslängen kleiner sind als die exocyclischen ³⁷⁾. Aus räumlichen Gründen, weil das S-Atom größer ist als ein O-Atom, ist die Bildung von zwei spiranartigen Ringen an einem B-Atom, wie in Pentaboraten folgender Struktur ³⁹⁾, in der B-S-Chemie unwahrscheinlicher:



(27)

9 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die Chemie der Systeme BX_3-H_2S und $BX_3-H_2S-NR_4SH$ untersucht. Dabei waren $X=Cl, Br, SC_2H_5$ und $R=CH_3, C_2H_5$. Beim System BX_3-H_2S fanden die Reaktionen bei tiefen Temperaturen besondere Berücksichtigung.

Es ist erstmals ein Ramanspektrum vom Addukt $BCl_3 \cdot H_2S$ gegeben. In einer Lösung von BCl_3 in H_2S bei $-78^\circ C$ liegt das BCl_3 ebenfalls in Form seines Addukts mit H_2S vor. Kurz oberhalb der Schmelztemperatur von $-35^\circ C$ zerfällt das Addukt in die Komponenten BCl_3 und H_2S .

BBr_3 bildet in konzentrierter Lösung in H_2S bei $-78^\circ C$ vorwiegend das disubstituierte Produkt $BBr(SH)_2$. Dieses cyclisiert beim Entfernen des Lösungsmittels unter H_2S -Abspaltung zum Tribromoborathiin $(BSBr)_3$.

$B(SC_2H_5)_3$ reagiert bei tiefen Temperaturen mit flüssigem H_2S überhaupt nicht. Im Bombenrohr bei Raumtemperatur ist nur bei großem H_2S -Überschuß eine geringfügige Reaktion mit dem H_2S festzustellen.

Die Systeme $BCl_3-H_2S-NR_4SH$ und $BBr_3-H_2S-NR_4SH$ bilden bei tiefen Temperaturen unabhängig vom Molverhältnis der Reaktanden Thioborolate $NR_4 [BX_3SH]$. Bei BCl_3 ist diese Reaktion auch bei Raumtemperatur im Bombenrohr festgestellt worden.

Im Gegensatz dazu reagiert $B(SC_2H_5)_3$ in Gegenwart der Base $N(CH_3)_4SH$ mit flüssigem H_2S bei $-78^\circ C$ bis zu einem B:N-Verhältnis von 2:1 unter Thiohydrolyse. Die erhaltenen Produkte enthalten pro 3 Mole Bor nur noch je 1 bis 2 Mole SC_2H_5 . - Eventuelle Strukturen dieser Substanzen wurden diskutiert.

- 1) D.Thomas, G.Tridot, C.R.Acad.Sci. 258 (1964), 2587
- 2) F.Chopin, P.Hagenmuller,
C.R.Acad.Sci. 256 (1963), 5578
261 (1965), 142
262 (1966), C-418
- 3) H.Noeth, G.Mikulaschek, Z.anorg.Ch. 311 (1962), 241
- 4) J.D.Cotton, T.C.Waddington, J.Chem.Soc.(A) 1966, 789
- 5) G.Heller, J.inorg.nucl.Chem. 29 (1967), 2181
- 6) B.M.Michailov, "Progress in Boron Chemistry"
Pergamon Press, Oxford 1970, Vol 3, 317
- 7) E.L.Muetterties, "The Chemistry of Boron and its
Compounds", John Wiley and Sons, Inc., New York 1967,
Chapter 10, 647
- 8) G.Jander, "Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln"
Springer, Berlin 1949, Band I, 82
- 9) A.Stock, O.Poppenberg, Ber. 34 (1901), 399
- 10) A.Germann, H.S.Booth, J.Phys.Chem. 30 (1926), 369
- 11) E.Wiberg, W.Sütterlin, Z.anorg.Chem. 202 (1931), 37
- 12) D.R.Martin, J.Am.Chem.Soc. 67 (1945), 1088
- 13) J.Bouix, R.Hillel, Can.J.Chem. 51 (1973), 292
- 14) M.Fouassier, M.T.Forel, J.Bouix, R.Hillel
J.Chim.Phys. 70 (1973), 1519
- 15) J.Bouix, M.Fouassier, M.T.Forel
J.Mol.Struct. 15 (1973), 103
- 16) R.Hillel, J.Bouix, M.T.Forel
Bull.Soc.Chim.Fr. No 1-2, Pt.1 (1974), 83
- 17) M.Feuerhahn, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1974
- 18) U.Engelhardt, J.Fischer, J.Jander
Chemie-Ingenieur-Technik 37 (1965), 528
- 19) H.Lux, "Anorg. Chem. Experimentierkunst"
Johann Ambrosius Barth, Verlag, Leipzig 1970, 589
- 20) Weast, "Handbook of Chemistry and Physics"
CRC-Press, Cleveland, Ohio, 54th Edition, 1973-74, D167

- 21) H.Roß, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1975, 34
- 22) B.Wurzschnitt, Mikrochemie Bd. XXXVI (1950), 769
- 23) W.Eysenbach, G.Heßler, B.Suttkus
Z.analyt.Chem. 277 (1975), 183
- 24) R.Minkwitz, Freie Universität Berlin, unveröffentlicht
- 25) B.M.Michailov, Izv.Acad.Nauk.Otdel.Khim. 8 (1962), 1378
- 26) A.Cabana, J.Brault, J.M.Lalancette
Spectrochim.Acta 22 (1966), 377
- 27) J.D.Cotton, T.C.Waddington, J.Chem.Soc.(A) 1966, 785
- 28) G.A.Harlow, C.M.Noble, G.E.A.Wyld
Analyt.Chem. 28 (1956), 787
- 29) J.Le Calve, J.Lascombe
Spectrochim.Acta 24 A (1968), 737
- 30) T.Wartik, E.F.Apple, J.Am.Chem.Soc. 80 (1958), 6155
- 31) H.Siebert, "Anwendung der Schwingungsspektroskopie
in der Anorg. Chemie", Springer, Berlin 1966, Bd.VII, 53
- 32) B.Krebs, J.Mandt, W.Schmelzer, 1973, unveröffentlicht
- 33) J.Kroner, D.Nölle, H.Noeth
Z.Naturforsch. 28 b (1973), 416
- 34) M.F.Lappert, M.R.Litzow, J.B.Pedley, P.N.K.Riley
T.R.Spaling, A.Tweedale, J.Chem.Soc.(A) 1970, 2320
- 35) H.Steinberg, D.L.Hunter, Ind.Eng.Chem. 49 (1957), 174
- 36) D.Thomas, G.Tridot, C.R.Acad.Sci.Fr. 259 (1964), 3559
- 37) W.Schwarz, H.D.Hausen, H.Hess und J.Mandt, W.Schmelzer,
B.Krebs, Acta Cryst. B29 (1973), 2029
- 38) J.C.Rosso, M.Dubusc,
Chim.Ind.Genie.Chim.(Paris) 102 (1969), 409
- 39) S.Merlino, F.Sartori, Acta Cryst. B28 (1972), 3559

Tabelle 10 Versuche zum System $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{S-NR}_4\text{SH}$

No	System- Tempe- ratur	Rest R	molares Verhält- nis N/B	Massen		Vol. H_2S ml	Rk.- dau- er h	Ergebnisse		Fehler 2) %	Be- mer- kun- gen
				NR_4SH mg	BCl_3 mg			1. Wäg. mg	2. Wäg. mg Theo- rie mg		
1	Lösung,	CH_3	1:1	54	58	20	1	107	104	-4,5	1
2	offen,	CH_3	1:1	65	72	25	1	130	130	-5	
3	-78°C	C_2H_5	1:1	69	50	20	1	118	114	-1	1
4		CH_3	1:1	325	351	15	1	602	596	-11	1,2
5	Suspension,		1:1	317	348	20	48	610	611	-8	2
6	offen,		1:2	338	750	15	1	711	705	+0,5	1
7			1:2	192	425	15	72	398		-2	
8	-78°C	C_2H_5	2:1	320	175	15	48	503	500	+1,5	1
9			2:1	296	140	15	3	340		+1	
10			1:2	297	348	15	20	485	475	+1,5	
11	Lösung,		1:1	19	21	0,1	24	37		-7	3
12	Bombe,	CH_3	2:1	28	14	0,1	720	43		-2	4
13	Raum- temp.		3:1	24	8	0,06	24	35		+10	4
14			1:2	10	21	0,1	72	28		-10	5

1) Theorie = die Masse [mg], die bei vollständiger Addition zum $\text{NR}_4[\text{BCl}_3\text{SH}]$ zu erwarten wäre; 2) Fehler = Abweichung der 1. Wägung von der Theorie in %

Tabelle 11 Versuche zum System $\text{BBr}_3\text{-H}_2\text{S-NR}_4\text{SH}$

No	System, Temperatur	Rest	molares Verhältnis N/B	Massen		Völ. H_2S ml	Rk.- dau- er h	Ergebnisse		Fehler 2) %	Be- mer- kun- gen
				NR_4SH mg	BCl_3 mg			1. wäg. mg	2. wäg. mg		
1	Lösung, offen, -78°C	CH_3	1:1	40	100	20	1	130	126	-2	1
2		C_2H_5	1:1	54	90	25	1	126		-7,5	
3	Suspension, offen, -78°C	CH_3	1:1	205	490	25	24	655	642	-4	1
4			2:1	250	295	15	1	551		+1	
5			2:1	172	200	15	72	370		-0,5	
6			3:1	199	152	15	4	355		+1	

1) Theorie = die Masse mg, die bei vollständiger Addition zum $\text{NR}_4[\text{BBr}_2\text{SH}]$ zu erwarten wäre.

2) Fehler = Abweichung der 1. Wägung von der Theorie in %

Bemerkungen zu den Tabellen 10 und 11.

1) Die Verluste bei der zweiten Wägung entsprechen den beim Zerpulvern unweigerlich am Spatel hängenbleibenden Resten des Produkts. Nochmaliges Entgasen bei $+50^{\circ}\text{C}$ brachte keine weiteren Gewichtsverluste. Aus diesem Grund wurde bei der Ermittlung des Fehlers auf die erste Wägung bezogen.

2) Wegen der größeren Abweichung der Masse des Endprodukts von der theoretischen Masse bei Bildung von $\text{NR}_4[\text{BCl}_3\text{SH}]$ wurden chemische Analysen durchgeführt.

Ergebnisse der chemischen Analyse in Mol bezogen auf N = 1:

Produkt	N	C	H	S	C
No 4	1	4,2	14,1	0,90	3,2
No 5	1	4,5	13,5	0,84	3,1
theor.	1	4	13	1	3

3 bis 5) Beobachtungen nach dem Auftauen der Füllung im Bombenrohr:

3) Drei Phasen: eine kristalline, weißlich gelbe Phase, eine farblose flüssige Phase und in der kristallinen Phase eingeschlossen ganz wenig einer braunen flüssigen Phase.

4) Wie unter 3), aber mehr von der braunen flüssigen Phase

5) Keine braune flüssige Phase.

Tabelle 12. Versuche zum System $B(SC_2H_5)_3 - H_2S - N(CH_3)_4 SH$

1) Probe 2) N:B	NH ₄ SH	B- (SR) ₃	Rk- dauer [h]	Gewichts- analyse mg		chemische Analyse						1) um- ges. B- abs (SR) ₃		2) Massen- zuwachs abs [mg]	rel [%]	F [°C]
		[mg]		1. wäg.	2. wäg.	1) %	2) Mol (N=1)	N	C	H	S	B				
a	176	310	1	302	300	302	6,8	30,6	7,6	40	4,9	90	294	126	43	170- 180 z
1:0,98							1	5,3	16	2,6	0,93					
b	168	301	3	291	285	285	7,5	32	7,8	39	6,0	92	301	117	39	172- 179 z
1:1,0							1	5	14	2,3	1,02					
c	243	552	2	379	378	376	7,5	30	7,7	40	7,1	86	552	133	24	126- 130 z
1:1,27							1	4,7	14	2,3	1,3					
d	68	369		216	172	170	6,0	23,1	6,1	48	7,6	91	196	102	52	
1:3,02							1	4,3	14	3,5	1,6					
e	122	625	2	295	235	232	5,1	25	6,5	45	7,3	90	393	110	28	152- 155 z
1:2,85							1	5,8	18	3,9	1,8					
f	53	790	2	458	155	154	4,4	24,4	6,2	51,4	6,9	93	191	101	53	
1:8,3							1	6,5	20	5,2	2,0					

1) 'umges.' $R(SR)_3$ = Masse des umgesetzten $R(SR)_3$, ermittelt aus den B-Werten der chem. Analyse2) Massenzuwachs = Zuwachs zum eingesetzten NH_4SH in mg (abs.) und bezogen auf die umgesetzte $B(SH)_3$ -Masse (rel.); z = Zersetzung

Lebenslauf

- 17.6.1942 als vierter Sohn des Chemikers Dr. Hans Eysenbach und seiner Ehefrau Heliodore, geb. Sänger, in Berlin geboren.
- 1961 Die Reifeprüfung an der Droste-Hülshoff-Schule in Berlin-Zehlendorf bestanden.
Im Sommersemester Beginn des Chemiestudiums an der Freien Universität Berlin.
- 1965 Diplom-Vorprüfung abgelegt.
- 1969 Mündliche Diplomprüfung bestanden.
Beginn der Diplomarbeit "Die quantitative Analyse von Bor, Alkali und Schwefel nebeneinander" am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Heller.
Tätigkeit als studentische Hilfskraft am oben genannten Institut.
- 1970 Zeugnis über die Diplomprüfung in Chemie.
Beginn der vorliegenden Dissertation am vorgenannten Institut ebenfalls unter Leitung von Prof. Dr. G. Heller.
Tätigkeit als Teilzeitassistent an demselben Institut.
- 1972 Wissenschaftlicher Assistent am oben genannten Institut.

